

**DIELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
MOLEKULARER FLÜSSIGKEITEN.
EXPERIMENTELLE UND THEORETISCHE UNTERSUCHUNG
VON STARREN DIPOLMOLEKÜLEN UND
MOLEKÜLEN MIT ROTATIONSFREIHEITSGRADEN.**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

dem Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Bremen
vorgelegt

von
Detlef Labrenz

1988 .





Digitized by the Internet Archive
in 2026

DIELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN
MOLEKULARER FLÜSSIGKEITEN.
EXPERIMENTELLE UND THEORETISCHE UNTERSUCHUNG
VON STARREN DIPOLMOLEKÜLEN UND
MOLEKÜLEN MIT ROTATIONSFREIHEITSGRADEN.

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
dem Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Bremen
vorgelegt

von
Detlef Labrenz

1988

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Biologie/Chemie der Universität Bremen vom September 1984 bis zum April 1988 durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Schröer, PhD für die Themenstellung, die stete Unterstützung und die großzügige Förderung danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Prof. Dr. W.-D. Stohrer danke ich für die Überlassung der Rechenprogramme und die hilfreichen Diskussionen bei deren Benutzung.

Den Mitarbeitern der Werkstatt des Fachbereichs I, besonders Herrn H. Brockmann und Herrn B. Griese, danke ich für die gute Zusammenarbeit beim Bau der Meßzelle.

>> Wir sind wie Zwerge, die auf
den Schultern von Riesen stehen
und deshalb mehr und weiter sehen
können als die Alten.<<

Bernhard von Chartres

(aus: R.K. Merton: Auf den Schultern
von Riesen. S. 153)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	
1 Einleitung	1
2 Dielektrische Eigenschaften fluider Systeme.....	5
2.1 Einleitung.....	5
2.2 Theorie.....	6
2.2.1 Phänomenologische Beschreibung der thermodynamischen und dielektrischen Eigenschaften...	6
2.2.2 Korrelationsfaktoren des Dipolmoments.....	10
2.2.2.1 Grundlagen.....	10
2.2.2.2 Reine Substanzen.....	14
2.2.2.3 Mischungen.....	24
2.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse für Trifluormethan und Chlortrifluormethan.....	29
2.3.1 Phänomenologische Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften.....	29
2.3.2 Phänomenologische Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften.....	37
2.4 Darstellung und Diskussion der Korrelationsfaktoren des Dipolmoments.....	50
2.4.1 Trifluormethan.....	50
2.4.2 Chlortrifluormethan.....	59
2.4.3 Fluormethan.....	65
2.4.4 Acetonitril.....	69

2.4.5 Wasser.....	75
2.4.6 Triethylphosphat.....	81
2.5 Zusammenfassung.....	89
3 Quantenchemische Modellrechnungen.....	93
3.1 Einleitung.....	93
3.2 Methoden quantenchemischer Rechnungen.....	94
3.2.1 Semiempirische Methoden.....	96
3.2.2 Ab-Initio-Methoden.....	99
3.3 Ergebnisse für starre Moleküle.....	102
3.4 Ergebnisse für Moleküle mit Rotationsfreiheitsgraden.....	106
3.4.1 Einleitung.....	106
3.4.2 Dialkylcarbonate.....	108
3.4.3 Trialkylphosphate.....	115
3.5 Zusammenfassung.....	123
4 Einfluß von Temperatur und Medium auf Konformerengleichgewichte.....	126
4.1 Einleitung.....	126
4.2 Modellbeschreibung der Temperatur- und Medienabhängigkeit des Dipolmoments.....	127
4.3 Das Dipolmoment von Dialkylcarbonaten in der Gasphase.....	130
4.4 Das Dipolmoment von Dimethylcarbonat in der reinen Flüssigkeit.....	134

4.5 Medieneinfluß auf das Dipolmoment der Dialkylcarbonate und Trialkylphosphate.....	140
4.5.1 Lösungsmittelabhängigkeit des Dipolmoments.....	140
4.5.2 Dialkylcarbonate.....	143
4.5.3 Trialkylphosphate.....	148
4.6 Zusammenfassung.....	153
5 Experimenteller Teil.....	156
5.1 Wahl des Meßverfahrens.....	156
5.2 Beschreibung der Meßapparatur.....	157
5.2.1 Gesamtaufbau.....	157
5.2.2 Der Meßkondensator.....	160
5.3 Substanzen.....	164
5.4 Durchführung der Messung.....	165
5.4.1 Temperierung und Temperaturmessung.....	165
5.4.2 Druckmessung.....	166
5.4.3 Dichtemessung.....	167
5.4.3.1 Meßprinzip.....	167
5.4.3.2 Auswertungsmethode.....	168
5.4.3.3 Genauigkeit der Dichtewerte.....	169
5.4.4 Permittivitätsmessung.....	170
5.4.4.1 Meßprinzip.....	170
5.4.4.2 Meßbrücke.....	172
5.4.4.3 Korrekturmethode.....	173
5.4.4.4 Genauigkeit der Permittivitätswerte.....	176
5.4.5 Versuchsdurchführung.....	178

6 Literaturverzeichnis.....	180
Anhang.....	189
A1 Apparatkonstanten der Dichtemeßzelle.....	189
A2 Darstellung der Meßergebnisse.....	190
A3 Berechnete Molekülgeometrien.....	196

Zusammenfassung

Die Permittivität und die Dichte von Trifluormethan und Chlortrifluormethan wurden bei Temperaturen von 303.15 bis 343.15 K und Drücken bis 11 MPa experimentell bestimmt. Für die Messung wurde eine Hochdruckapparatur entwickelt. Zur simultanen Bestimmung der Permittivität und der Dichte dienten ein zylindrischer Doppelkondensator und eine mechanische Schwingungsdichtemeßzelle. Die Fehler, die beide Größen aufwiesen, waren $< 0.5 \%$.

Mit den experimentellen Daten wurden die 1. bis 3. Virialkoeffizienten und dielektrischen Virialkoeffizienten berechnet. Deren Vergleich mit Literaturwerten ergab eine gute Übereinstimmung. Es wurden für die dielektrischen Eigenschaften die Vorhersagen, die mit klassischen Auswertungsmodellen (Debye, Onsager) und einem modernen Modell, einer Approximation zur Hypernetted-Chain-Theorie (HNCA), erhalten wurden, mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Mit dem HNCA-Modell konnten die dielektrischen Eigenschaften im gesamten Dichtebereich am besten beschrieben werden.

Dieses Ergebnis konnte durch die Auswertung von Literaturdaten für Fluormethan, Acetonitril, Wasser und Triethylphosphat im reinen Zustand und in binären Mischungen mit unpolaren Partnern bestätigt werden.

Mit quantenchemischen Rechenmethoden, den semiempirischen Verfahren MNDO und MINDO/3 und dem ab-initio-Verfahren GAUSSIAN 80 wurden die Molekülgeometrie und das Dipolmoment von Trifluormethan und Chlortrifluormethan in akzeptabler bis guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen berechnet.

Mit den gleichen Verfahren erfolgte eine theoretische Konformationsanalyse der Phosphorsäureester: Triethylphosphat und Trimethylphosphat, sowie der Kohlensäureester: Diethylcarbonat und Dimethylcarbonat. Bedingt durch innere Rotationsfreiheitsgrade haben diese Moleküle zwei stabile



-VIII-

Konformationen, die sich jeweils durch ihre Dipolmomentwerte unterscheiden. Die aufgrund intramolekularer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erwartete höhere Stabilität des unpolaren Rotamers wurde für die Alkylcarbonate bestätigt. Für die Alkylphosphate wurde eine energetische Bevorzugung des polaren Rotamers bzw. Äquivalenz beider Konformationen ermittelt.

Basierend auf den theoretischen Konformationsdaten konnte die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Dipolmomentwerte der Ester mit einem Gleichgewichtsmodell halbquantitativ erklärt werden, wobei für die Alkylcarbonate eine bessere Übereinstimmung erzielt wurde.

1 Einleitung

Die Eigenschaften von Fluiden im überkritischen Zustand sind in jüngster Zeit verstärkt Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen gewesen /1,2,3/. Überkritische Lösungsmittel haben sowohl in großtechnischen Anwendungen, z.B. als Extraktionsmittel /4/, als auch in der Labor- und Analysetechnik, z.B. in der überkritischen Flüssigkeitschromatographie /5,6/ und als Reaktionsmedium /7/ an Bedeutung gewonnen. Durch ihren Einsatz können neue Anwendungsbereiche erschlossen und u.U. umweltunverträgliche Lösungsmittel ersetzt werden. Voraussetzung ist die Kenntnis ihrer Materialeigenschaften in einem weiten Zustandsbereich.

Während die thermodynamischen Eigenschaften fluider Systeme überwiegend durch winkelgemittelte zwischenmolekulare Wechselwirkung bestimmt sind /1/, werden die dielektrischen Eigenschaften durch orientierungsabhängige elektrostatische Wechselwirkungen bestimmt und durch von der Molekülform abhängige, sterische Wechselwirkungen beeinflusst. Die dielektrischen Eigenschaften sind ein sensibles Maß für orientierungsabhängige zwischenmolekulare Korrelationen /8/.

Buckingham und Pople /9/ sagten für oblate Moleküle mit einem zentralen Dipol einen positiven 2. dielektrischen Virialkoeffizienten voraus, d.h. eine positive Anfangssteigung der Clausius-Mossotti-Funktion /10,11/. Für prolate Moleküle erwarteten sie eine negative Anfangssteigung. Verschiedene theoretische Ansätze /12,13,14,15,16/, die auf

neueren Theorien der Flüssigkeitsphysik /17,18,19,20/ basieren, sagen generell eine Abnahme dieser Funktion bei hohen Dichten voraus, so daß für oblate Moleküle ein Maximum bei mittleren Dichten zu erwarten ist. Dieses Maximum ist für polare Substanzen noch nicht eindeutig nachgewiesen worden /21/.

Die Theorie, mit der die dielektrischen Eigenschaften polarer Substanzen interpretiert wird, kann für starre, kugelförmige Moleküle mit einem zentralen Dipol als abgeschlossen betrachtet werden /12,22,23/. Die Entwicklung einer adäquaten Theorie für reale, nicht kugelförmige Moleküle mit dezentralem Dipol und inneren Freiheitsgraden steht noch aus /16,24/.

Neben der Untersuchung der Faktoren, die die intermolekularen Wechselwirkungen beeinflussen, bestand lange Zeit die Hauptaufgabe der dielektrischen Messungen darin, mit Hilfe von Dipolmomentbestimmungen intramolekulare Strukturparameter aufzuklären /25,26/. In Kombination mit quantenchemischen Modellrechnungen /27,28/ können sie erfolgreich zur Konformationsanalyse /29/ eingesetzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Vorhersagen verschiedener theoretischer Ansätze mit den experimentellen Ergebnissen verglichen, die für polare, sich u.a. in der Form unterscheidende Moleküle erhalten werden.

Unter den starren Dipolmolekülen, die keine spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrücken, eingehen, sind im reinen Zustand bisher

in erster Linie die dielektrischen Eigenschaften von Acetonitril und halogenierten Methanderivaten bei sehr hohen (/3/ und dort angegebene Referenzen) und bei kleinen Drücken bzw. Dichten , z.B. /30/, experimentell untersucht worden. Da für die Analyse der zwischenmolekularen Korrelationsbeiträge der mittlere Dichtebereich besonders aufschlußreich ist, ist die in Kapitel 5 beschriebene Meßapparatur aufgebaut worden, die die simultane Bestimmung der Permittivität, als der die dielektrischen Eigenschaften charakterisierenden Größe, und der Dichte bei verschiedenen Temperaturen und Drücken ermöglicht.

Mit dieser Apparatur sind erstmalig gleichzeitig die Permittivitäts- und p, V, T -Daten von Trifluormethan und Chlortrifluormethan von niederen Gasdichten bis in den überkritischen Bereich bestimmt worden.

Die experimentellen Daten sind mit den in Kapitel 2.2 dargestellten theoretischen Ansätzen ausgewertet worden. Mit Hilfe der Virialkoeffizienten und der dielektrischen Virialkoeffizienten erfolgt im Kapitel 2.3 eine summarische Bewertung der verschiedenen Beiträge, die die intermolekularen Wechselwirkungen von Trifluormethan und Chlortrifluormethan bestimmen. Im Kapitel 2.4 werden die im Rahmen verschiedener Modelle bestimmten Korrelationsfaktoren dargestellt und diskutiert. In die Analyse werden eine Reihe von Substanzen einbezogen, die sich von den genannten Halogenverbindungen durch die Molekülform und/oder den Wert des Dipolmoments (Fluormethan, Acetonitril) oder durch das

Vorhandensein spezifischer Wechselwirkungen (Wasser, Triethylphosphat) unterscheiden.

Die mit verschiedenen quantenchemischen Rechenmethoden für die starren Moleküle Trifluormethan und Chlortrifluormethan ermittelten molekularen Größen werden in Kapitel 3 dargestellt und mit den experimentellen Resultaten verglichen.

Wie im gleichen Kapitel gezeigt wird, haben die Alkylcarbonate: Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat sowie die Alkylphosphate: Trimethylphosphat und Triethylphosphat zwei stabile Konformationen, die durch innere Rotationsfreiheitsgrade hervorgerufen werden. Basierend auf den theoretischen Konformationsdaten werden im Kapitel 4 die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit ihrer Dipolmomentwerte interpretiert.

2 Dielektrische Eigenschaften fluider Systeme

2.1 Einleitung

Die Eigenschaften von Fluiden im überkritischen Zustand sind experimentell und theoretisch untersucht worden, da dieser Bereich besonders geeignet ist, um die Dichteabhängigkeit makroskopischer Eigenschaften zu studieren und mit den Vorhersagen von Flüssigkeitstheorien zu vergleichen.

Mit der in Kapitel 5 beschriebenen Meßapparatur sind die thermischen und die dielektrischen Eigenschaften von Trifluormethan und Chlortrifluormethan experimentell ermittelt worden.

Für diese Substanzen sind erstmalig simultan die statische Permittivität und die Dichte im Temperaturbereich 303.15 - 343.15 K und bei Drücken bis zu 11 MPa bestimmt worden. Die experimentellen Daten sind im Anhang A2 dargestellt.

Die unterschiedlichen Molekülformen und Werte des Dipolmoments der ausgewählten Substanzen lassen einen deutlichen Einfluß auf die intermolekulare Wechselwirkung erwarten. Die kritischen Daten von Trifluormethan und Chlortrifluormethan ermöglichen es, die Dichteabhängigkeit der Permittivität in einem weiten fluiden Dichtebereich zu untersuchen.

Aus den experimentellen Werten werden die Virialkoeffizienten und die dielektrischen Virialkoeffizienten berechnet,

um mit ihnen die zwischenmolekularen Wechselwirkungen phänomenologisch zu beschreiben.

Daneben sollen mit den in Kapitel 2.2.2 definierten Korrelationsfaktoren die Molekülorientierungen verschiedener fluider Systeme bestimmt und mit den Vorhersagen der Theorie verglichen werden.

2.2 Theorie

2.2.1 Phänomenologische Beschreibung der thermodynamischen und dielektrischen Eigenschaften

Um die thermodynamischen Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten über einen großen Zustandsbereich zu beschreiben, wurden eine Reihe von Zustandsgleichungen aufgestellt. In der Virialgleichung, der allgemeinen Form der Zustandsgleichung, wird der Kompressibilitätsfaktor Z

$$Z = pV/RT = 1 + B/V + C/V^2 + \dots \quad (2-1)$$

nach inversen Potenzen des molaren Volumens V entwickelt, um die Abweichungen vom idealen Verhalten zu erfassen. Hierbei wird mit p der Druck, mit T die Temperatur und mit R die Gaskonstante abgekürzt.

Die Koeffizienten B und C werden als 2. und 3. Virialkoeffizient bezeichnet. Die im allgemeinen temperaturabhängigen Virialkoeffizienten werden als substanzspezifische Größen benutzt, um p, V, T -Daten zu charakterisieren. Die

molekulare Deutung der Virialkoeffizienten zeigt /31/, daß die Zwei-Körperwechselwirkungen den 2. Virialkoeffizienten und Wechselwirkungen von drei Körpern den 3. Virialkoeffizienten beeinflussen. Die Virialkoeffizienten sind ein Maß für die winkelmittelten Beiträge der intermolekularen Kräfte. Negative Werte der Virialkoeffizienten zeigen, daß vorrangig attraktive Anteile zur intermolekularen Wechselwirkung beitragen, während positive Werte zeigen, daß vorrangig repulsive Anteile beitragen.

Die Meßgröße, die die dielektrischen Eigenschaften charakterisiert, ist die Permittivität ϵ . Sie ist in der klassischen Theorie der Dielektrika durch den Zusammenhang zwischen dem makroskopischen elektrischen Feld bzw. Maxwell-Feld E und der von ihm in einem isotropen Medium hervorgerufenen Polarisation P definiert.

$$\underline{P} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \underline{E} \quad (2-2')$$

bzw. im Gauß-Maßsystem, das im Folgenden benutzt wird,

$$4 \pi \underline{P} = (\epsilon - 1) \underline{E} \quad (2-2)$$

ϵ_0 ist die Vakuumpermittivität, die im SI-System den Wert $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}$ hat.

Für die Darstellung der Abhängigkeit der Permittivität von den thermodynamischen Variablen hat sich die Clausius-Mossotti-Gleichung /10,11/ bewährt.

$$\text{CMF} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad V \quad (2-3)$$

Die Clausius-Mossotti-Funktion (CMF) wird oft auch als molare Polarisation bezeichnet.

Um die Dichteabhängigkeit der Clausius-Mossotti-Funktion über einen größeren Dichtebereich zu beschreiben, wird sie als Potenzreihe des reziproken molaren Volumens entwickelt.

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} V = A_d + B_d/V + C_d/V^2 + \dots \quad (2-4)$$

Diese Beziehung wird als dielektrischen Virialgleichung, die Koeffizienten als dielektrischen Virialkoeffizienten bezeichnet. Sie weisen auf den Einfluß molekularer Wechselwirkungen hin, die die Abweichungen vom idealen Verhalten verursachen.

Die molekulare Interpretation der dielektrischen Virialkoeffizienten zeigte /9,30/, daß der 1. dielektrischen Virialkoeffizient A_d von polaren Substanzen durch die Eigenschaften Polarisierbarkeit α und permanentes Dipolmoment μ des isolierten Moleküls bestimmt wird.

$$A_d = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 kT} \right) \quad (2-5)$$

N_A Avogadrokonstante, k Boltzmannkonstante.

Der 2. dielektrischen Virialkoeffizient B_d und der 3. C_d resultieren aus der Wechselwirkung von zwei bzw. drei Molekülen. Neben den ungerichteten repulsiven und attraktiven intermolekularen Kräften tragen auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterme, die bestimmte intermolekulare Orientierungen bevorzugen, zu den Werten der dielektrischen Virialkoeffizienten bei. Ein negativer Wert des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten zeigt, daß benachbarte Dipolmomente eine anti-

parallele Orientierung bevorzugen, ein positiver Wert deutet auf die Bevorzugung einer parallelen Dipol-Dipol-Orientierung der Moleküle hin. Eine parallele Anordnung wird für oblate, eine antiparallele Anordnung für prolate Moleküle erwartet.

Da die Bestimmung des molaren Volumens bzw. der molaren Dichte $d = 1/V$ die größten experimentellen Probleme bereitet wurde eine Reihe von Meßverfahren entwickelt.

Barnes und Sutton /32/ schlugen für die Bestimmung der dielektrischen Virialkoeffizienten eine Methode vor, in der Druckmessungen die Dichtebestimmung ersetzen.

Aus der Virialgleichung erhält man durch Reihenumkehr die molare Dichte als Funktion von p und T

$$d = p/RT - B (p/RT)^2 + (C-B^2) (p/RT)^3 + \dots \quad (2-6)$$

Damit läßt sich das molare Volumen in der dielektrischen Virialgleichung ersetzen und man erhält

$$\frac{(\epsilon-1) RT}{(\epsilon+2) p} = A_d + (B_d - A_d B) \frac{p}{RT} + (BA_d - BB_d - C_d + CA_d) \left[\frac{p}{RT} \right]^2 + \dots \quad (2-7)$$

Mit dieser modifizierten dielektrischen Virialgleichung können die dielektrischen Virialkoeffizienten aus der Druckabhängigkeit der Permittivität bestimmt werden, wenn die Werte der Virialkoeffizienten bekannt sind.

Für die Ermittlung der Virialkoeffizienten wurde das Burnett-Verfahren entwickelt, in dem ein Gas bei konstanter Temperatur wiederholt in einem konstanten Dichteverhältnis expandiert wird /33/. Basierend auf dem Burnett-Verfahren wurden verschiedene Expansionsmethoden vorgeschlagen

/34,35,36/, um die dielektrischen Virialkoeffizienten aus relativen Änderungen der Permittivität zu bestimmen.

2.2.2 Korrelationsfaktoren des Dipolmoments

2.2.2.1 Grundlagen

Nach Kirkwood /22/ ist das mittlere molekulare Moment $\langle p_i \rangle$ einer Probe von polarisierbaren, polaren Molekülen, die im Vakuum mit einem angelegten elektrischen Feld E° wechselwirken, durch

$$\langle p_i \rangle = [\langle A_i \rangle + \langle m_i \sum_j m_j \rangle / 3 kT] E^\circ \quad (2-8)$$

gegeben, wenn höhere Momente, Hyperpolarisierbarkeiten und stoßinduzierte Polarisationsbeiträge unberücksichtigt bleiben.

Die verallgemeinerte Polarisierbarkeit A wird durch die molekularen Polarisierbarkeiten α_i aller in der Probe enthaltenen Moleküle bestimmt.

$$A_i = \alpha_i - \alpha_i \sum_j T_{ij} \alpha_j + \alpha_i \sum_{j,k} T_{ij} \alpha_j T_{jk} \alpha_k + \dots \quad (2-9)$$

Für das Dipolmoment m_i gilt entsprechend, wenn neben dem permanenten Moment μ_i die durch die anderen Moleküle induzierten Momente berücksichtigt werden.

$$m_i = \mu_i - \alpha_i \sum_j T_{ij} \mu_j + \alpha_i \sum_{j,k} T_{ij} \alpha_j T_{jk} \mu_k + \dots \quad (2-10)$$

Mit T_{jk} wird der Dipol-Dipol-Wechselwirkungstensor bezeichnet.

Aus der in Gleichung (2-2) angegebenen phänomenologischen Beziehung zwischen der Polarisation und dem elektrischen Feld folgt für das mittlere molekulare Moment die allgemeingültige Relation

$$\langle p_i \rangle N = \frac{\epsilon-1}{4\pi} E \quad (2-10)$$

Mit N wird die Teilchenzahldichte bezeichnet.

Die Auswertung /16/ der langreichweitigen Beiträge zu den Mittelwerten in Gleichung (2-8) erlauben es, sie so umzuordnen, daß die Mittelwerte $\langle A_i \rangle$ und $\langle m_i \sum m_i \rangle$ von langreichweitigen und unspezifischen Beiträgen bereinigt sind und E^* durch das lokale Feld E^*

$$E^* = E_i + \langle \Theta \rangle 4\pi P + S 4\pi P \quad (2-11)$$

ersetzt werden kann.

Der Depolarisationsfaktor S , der die formabhängigen Beiträge der Polarisation beschreibt, ist für einen Rotationsellipsoid durch

$$S = 3 A - 1 \quad (2-12)$$

mit

$$A = \frac{(1-\tau^2)^{-1} + (\tau^2-1)^{-3/2} \tau \operatorname{arch}(\tau)}{(1-\tau^2)^{-1} + (1-\tau^2)^{-3/2} \tau \operatorname{arccos}(\tau)} \quad \begin{matrix} \text{für } \tau \geq 1 \\ \text{für } \tau \leq 1 \end{matrix} \quad (2-13)$$

gegeben, wenn die Richtung des Dipolmoments mit der der Rotationsachse übereinstimmt. Mit τ wird das Verhältnis der

Halbachsen des Rotationsellipsoids bezeichnet. Der Depolarisationsfaktor nimmt für eine sphärische Molekülform den Wert 0 an. Für eine prolata Form gilt $S < 0$, da $\tau > 1$, und für eine oblate Form $S > 0$, da $\tau < 1$, so daß mit einer Vernachlässigung dieses Formfaktors das lokale Feld über- oder unterschätzt wird.

Die ersten Terme des Abschirmfeldfaktors, die mit einer grafentheoretischen Analyse erhalten werden

$$\langle 0 \rangle = \text{triangle} - \text{square} + 2 \text{ square with diagonal} + \dots \quad (2-14)$$

verdeutlichen, daß die unspezifischen Wechselwirkungen zwischen zwei Teilchen ($\circ \text{---} \circ$) durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ($\sim \sim$) mit weiteren Teilchen beeinflusst werden.

Die Mittelung über die verallgemeinerten Polarisierbarkeiten der einzelnen Moleküle kann durch eine effektive Polarisierbarkeit A' repräsentiert werden, für die gilt:

$$A' = \frac{4 \pi}{3} \quad \alpha' = \frac{4 \pi}{3} \frac{\alpha}{1 - \alpha \langle \Phi \rangle} \quad (2-15)$$

Für das effektive Moment M' gilt:

$$\frac{\langle m \mid \mathbf{I} \mid m_1 \rangle}{3 kT} = M' \quad g' = \frac{4 \pi N \mu^2}{9 kT (1 - \alpha \langle \Phi \rangle)^2} \quad (2-16)$$

wobei

$$g' = \frac{1}{1 - M' \delta_2} = \frac{g}{1 - M' g \delta_2} \quad (2-17)$$

Die Größe δ repräsentiert die irreduziblen Beiträge zu $\langle m_1 \mid \mathbf{I} \mid m_1 \rangle$ und ist weitgehend durch den 2. dielektrischen Vi-

rialkoeffizienten für harte polare Kugeln bestimmt. Aus den von Buckingham und Joslin /37/ angegebenen Werten folgt für den Orientierungsanteil δ_2

$$\delta_2 = \left[\frac{\mu^2}{kT \sigma^3} \right]^2 \left[\frac{1}{25} + \frac{12}{3675} \left[\frac{\mu^2}{kT \sigma^3} \right]^2 + \dots \right] \quad (2-18)$$

Mit der Größe $\langle \Phi \rangle$ werden die Beiträge zur Polarisierbarkeit und zum Dipolmoment ausgewertet, die über die in der polarisierbaren Umgebung induzierten Momente auf das induzierende Dipolmoment zurückwirken.

Die ersten Terme, die für diesen Reaktionsfeldfaktor mit einer graphentheoretischen Analyse erhalten werden,

$$\langle \Phi \rangle = \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} - \left[\text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \dots \right] \quad (2-19)$$

zeigen, daß die Selbstinduktion, die über ein oder mehrere Teilchen in der Umgebung erfolgen kann, durch zusätzliche Teilchen modifiziert wird.

Der Korrelationsfaktor g ist nach Kirkwood /22/ ein Maß für die Orientierungskorrelation der Moleküle. Er ist gegeben durch

$$g = \frac{1}{N} \langle \cos \phi_{1j} \rangle \quad (2-20)$$

d.h. durch Mittelung über die Winkel ϕ_{1j} zwischen dem Dipolmoment μ_1 eines Moleküls mit allen μ_j seiner Nachbarn.

Der Korrelationsfaktor kann approximiert werden, indem nur Nächstnachbarwechselwirkungen berücksichtigt werden. Wenn

die betrachtetet Kugel nur das i-te Molekül und seine z Nachbarn enthält, gilt für ein isotropes Material:

$$g = 1 + z \langle \cos \vartheta_{ij} \rangle \quad (2-21)$$

Ist $\langle \cos \vartheta_{ij} \rangle$ von 0 verschieden, dann wird g kleiner oder größer als 1 sein, d.h. es besteht eine Korrelation zwischen der Orientierung benachbarter Moleküle. Wenn sie eine parallele Ausrichtung der Dipolmomente bevorzugen, wird g größer als 1 sein; wenn sich eine antiparallele Orientierung einstellt, wird g kleiner als 1 sein.

Mit dem Korrelationsfaktor können die im folgenden diskutierten theoretischen Ansätze verglichen werden, in denen unterschiedliche Beiträge zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung ausgewertet werden, wenn die die intermolekulare Wechselwirkung bestimmenden Faktoren bekannt sind.

2.2.2.2 Reine Substanzen

Die Theorien, die die Permittivität mit den molekularen Daten, der Polarisierbarkeit und dem Dipolmoment verknüpfen, lassen sich in zwei Gruppen einteilen: den Modellen von Debye /38/ und Onsager /39/, die mit Hilfe einer statistischen Argumentation die Molpolarisation bestimmen, aber makroskopische Argumente benutzen, um das elektrische Feld am Ort des Moleküls zu erhalten; und den allgemeinen statistischen Theorien von z.B. Kirkwood /22/, Fröhlich /23/ oder Wertheim /40/, die nur statistische Methoden anwenden, so daß sie

formal exakt primär durch die Vernachlässigung von Multipolmomenten eingeschränkt sind.

Die den einzelnen Theorien zugrundeliegenden Modelle und die damit ermittelten Bestimmungsgleichungen sollen in diesem Kapitel für reine Substanzen dargestellt werden, bevor sie im nächsten Kapitel für die Beschreibung von Mischungen erweitert werden.

Harris und Alder /41/ zeigten für sphärische Teilchen, indem sie nur die langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsanteile auswerteten, daß das lokale Feld dem Lorentz-Feld entspricht, dessen Abhängigkeit vom äußeren Feld durch die phänomenologische Beziehung

$$E_L = (\epsilon - 1) E / 3 \quad (2-22)$$

gegeben ist. Da alle kurzreichweitigen Beiträge vernachlässigt wurden, erhielten sie

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} N \alpha + \frac{4 \pi N \mu^2 g_D}{9 kT} \quad (2-23)$$

Diese Beziehung geht für den Grenzfall $g_D = 1$ in die von Debye /38/ vorgeschlagene Gleichung über. Der mit dieser Gleichung definierte Korrelationsfaktor soll als Debye-Korrelationsfaktor bezeichnet werden.

Die Polarisierbarkeit der polaren Moleküle wird mit der Beziehung

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4 \pi}{3} N \alpha \quad (2-24)$$

aus dem von Onsager definierten "internen Brechungsindex" ϵ_* erhalten, der durch die empirische Beziehung $\epsilon_* = 1.05 n^2$ aus dem Brechungsindex n ermittelt wird /42/, um sowohl die elektronischen als auch die atomaren Beiträge zu Verschiebungspolarisation zu berücksichtigen. Für den Debye-Korrelationsfaktor erhält man hieraus die Bestimmungsgleichung

$$g_{DS} = \frac{27 kT}{4\pi N \mu^2} \frac{\epsilon - \epsilon_*}{(\epsilon + 2)(\epsilon_* + 2)} \quad (2-25)$$

Da in der Herleitung alle kurzreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterme vernachlässigt worden sind, werden mit dem Debye-Korrelationsfaktor die Summe aller Dipolmomentfluktuationen beschrieben, die ein dichtes Medium von einem idealen Gas unterscheiden.

Onsager /39/ berechnete das lokale Feld am Ort des Moleküls mit Hilfe eines Kontinuummodells. Ein Molekül wird wie ein polarisierbarer Punktdipol im Mittelpunkt eines sphärischen Hohlraums mit dem Radius σ_0 betrachtet. Der Dipol ist von einem homogenen Medium mit der Permittivität ϵ umgeben. Nach Onsager kann das innere Feld in das Hohlraumfeld E_c und das Reaktionsfeld R aufgespalten werden.

Das Hohlraumfeld entspricht der Summe aus dem Lorentz-Feld und dem Abschirmungsfeld. Für die ersten Terme, die nach dem Onsager-Modell zum Abschirmungsfeld beitragen gilt:

$$\langle \Theta \rangle_0 : \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \circ \end{array} = -2x \quad ; \quad \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circ \quad \circ \end{array} = +2x^2 \quad (2-26)$$

mit $x = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$

Sie können zusammengefaßt werden zu

$$\langle \Theta \rangle_0 = -2x (1 - x + \dots) \quad (2-27)$$

woraus der von Onsager angegebene Ausdruck für das Hohlraumfeld erhalten wird

$$\begin{aligned} E_c &= E_L + \langle \Theta \rangle_0 4\pi P \\ &= \left(1 - \frac{2x^2}{1+x}\right) E = \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} E \end{aligned} \quad (2-28)$$

Das Reaktionsfeld wird durch die vom betrachteten Dipol in seiner Umgebung induzierte Polarisierung verursacht und übt keinen richtenden Einfluß auf den Dipol aus. Für einen polarisierbaren Dipol gilt:

$$R = \frac{f_{os} \mu}{1 - \alpha f_{os}} \quad (2-29)$$

Für die ersten Terme des im Onsager-Modell verwendeten Reaktionsfeldfaktors gilt:

$$\langle \Phi \rangle_0 : \begin{array}{c} \circ \\ | \\ \circ \end{array} = 2x/\sigma_0^3 \quad ; \quad \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \circ \end{array} = -2x^2/\sigma_0^3 \quad (2-30)$$

Die in Gleichung (2-19) angegebenen Mehrteilchenterme werden vernachlässigt, da in dem Kontinuumsansatz die Umgebung durch Punktteilchen repräsentiert wird.

Für den Onsager-Reaktionsfeldfaktor folgt hieraus:

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle_0 = f_{os} &= \frac{2 \pi}{\sigma_0^3 (1 + \pi)} \\ &= \frac{2 (\epsilon - 1)}{\sigma_0^3 (2 \epsilon + 1)} \end{aligned} \quad (2-31)$$

unter Berücksichtigung, daß alle anderen kurzreichweitigen Beiträge vernachlässigt werden, d.h. $S=0$, $\delta_2=0$, folgt für die Beziehung zwischen der Permittivität und den molekularen Größen

$$\frac{(\epsilon-1)(2\epsilon+1)}{9\epsilon} = \frac{4\pi N}{3} \frac{\alpha}{1-\alpha f_{os}} + \frac{\mu^2 \sigma_{os}}{3kT (1-\alpha f_{os})^2} \quad (2-32)$$

die mit Hilfe der Onsager-Näherung für σ_0

$$\frac{4\pi N \alpha}{3} = \frac{\alpha}{\sigma_0^3} = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \quad (2-33)$$

vereinfacht werden kann

$$g_{os} = \frac{9 kT}{4\pi N \mu^2} \frac{(\epsilon-\epsilon_\infty)(2\epsilon+\epsilon_\infty)}{\epsilon(\epsilon_\infty+2)^2} \quad (2-34)$$

Die Bestimmungsgleichung für den Onsager-Korrelationsfaktor g_{os} entspricht der von Fröhlich auf einem anderen Weg (siehe hierzu /43/) erhaltenen Definitionsgleichung für den Kirkwood-Fröhlich-Korrelationsfaktor. Wenn der Korrelationsfaktor g_{os} den Wert 1 hat, entspricht Gleichung (2-34) der von Onsager angegebenen.

In dem Onsager-Modell werden die lokalen Kräfte im Gegensatz zum Debye-Modell nicht vernachlässigt sondern durch das Reaktionsfeld und das Hohlraumfeld modelliert. Sie ermöglichen keine Beschreibung der Orientierungskorrelation zwischen den Molekülen, so daß die Dipol-Dipol-Orientierungskorrelation die wichtigsten Beiträge zum Onsager-Korrelationsfaktor liefern sollte.

Wertheim /12/ gab für ein Ensemble harter Kugeln mit dem Durchmesser σ , in die ein Punktdipol eingebettet ist, im Rahmen des Mean Spherical Model /17/ eine analytische Lösung an. Für die Permittivität dieses Modellsystems gilt

$$\epsilon = \frac{(1+4 K \eta)^2 (1+K \eta)^4}{(1-2 K \eta)^6} \quad (2-35)$$

wobei mit η eine normierte Teilchenzahldichte definiert wird

$$\eta = \pi \sigma^3 N/6 \quad (2-36)$$

Über die Definitionsgleichung für K

$$\frac{4\pi N \mu^2}{3 kT} = \frac{(1+4 K \eta)^2}{(1-2 K \eta)^6} - \frac{(1-2 K \eta)^2}{(1+K \eta)^4} \quad (2-37)$$

werden die makroskopischen Observablen mit dem Dipolmoment verknüpft.

Eine Alternative zu der von Wertheim angegebenen Lösung erhält man mit einer graphentheoretische Analyse (Klusterentwicklung) /16/, um die Resultate der Hypernettet-Chain-Theorie /15,18,19,20/ zu approximieren. Mit selbstkonsistenten Padé-Approximationen werden unter Einbeziehung des

2. und 3. renormierten dielektrischen Virialkoeffizienten des Modellsystems die einzelnen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge ausgewertet. Dieser Ansatz wird im Folgenden als HNCA-Modell bezeichnet.

Um das lokale Feld zu beschreiben, werden die Terme des Abschirmungsfeldes ausgewertet. Die Integrale, die durch die ersten Terme in Gleichung (2-14) repräsentiert werden, können für das Modellsystem explizit bestimmt werden.

$$\langle \Theta \rangle_{\text{HNCA}} : \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \triangle \end{array} = -\frac{15}{16} x \quad ; \quad \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \square \end{array} = \frac{7}{12} x^2 \quad (2-38)$$

mit $x = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$

Die Terme ergeben zusammengefaßt

$$\langle \Theta \rangle_{\text{HNCA}} = -\frac{15}{16} x \left(1 - \frac{28}{45} x + \dots \right) \quad (2-39)$$

so daß für das lokale Feld im HNCA-Modell folgt

$$E^* = \frac{1}{1 + \frac{15}{16} x^2} E_L \quad (2-40)$$

Um die Reaktionsfeldbeiträge zu beschreiben, werden mit der gleichen Methode die ersten Terme des Reaktionsfeldfaktors aus Gleichung (2-19) berechnet:

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle_{\text{HNCA}} : \begin{array}{c} \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \end{array} &= 2 x / \sigma^3 \quad ; \quad \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \end{array} = 2 x k_f / \sigma^3 \quad ; \\ \begin{array}{c} \bullet \quad \bullet \\ \diagup \quad \diagdown \\ \triangle \end{array} &= -\frac{15}{16} x^2 / \sigma^3 \end{aligned} \quad (2-41)$$

wobei mit

$$k_f = N^* (1 + 6 \ln(2)) \pi / 12 \quad (2-42)$$

der Einfluß eines dritten Teilchens, das nicht direkt an der Reaktionsfeldwechselwirkung teilnimmt, berücksichtigt wird. Mit N^* wird die reduzierte Teilchenzahldichte bezeichnet, die durch

$$N^* = N \sigma^3 \quad (2-43)$$

definiert ist.

Die Werte der Terme lassen sich zu folgendem Reaktionsfeldfaktor zusammenfassen

$$\langle \Phi \rangle_{\text{HNCA}} = f_{ss} = \frac{2 x (1 + k_f)}{\sigma^3 (1 + 15/32 x)} \quad (2-44)$$

Der Moleküldurchmesser σ wird im Unterschied zur Onsager-Näherung (Gleichung (2-33)) nach der Beziehung

$$\sigma^3 = V/N_A \quad (2-45)$$

ermittelt, wenn der mittlere Abstand in einer kubisch-dichtesten Kugelpackung mit einem Lennard-Jones-Potential bestimmt wird.

Der Korrelationsfaktor, der nach dem HNCA-Modell erhalten wird, ist vollständig durch die Permittivität und die Dichte sowie die molekulare Polarisierbarkeit und das Dipolmoment bestimmt

$$g_{ss} = \frac{9 kT}{4\pi N \mu^2} \frac{M (1 - \alpha f_{ss})^2}{1 + \delta_2 M} \quad (2-46)$$

$$\text{mit } M = \frac{\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}}{1 - \frac{15}{16} \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}} - \frac{4 \pi N \alpha}{3(1 - \alpha f_{ss})}$$

Mit der molekularen Betrachtungsweise, die zur Herleitung dieses Korrelationsfaktors gewählt worden ist, werden z.T. andere kurzreichweitige Beiträge zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung berücksichtigt als in dem Onsager-Modell, das auf einem Kontinuumsansatz beruht. Sowohl der HNCA- als auch der Onsager-Korrelationsfaktor enthalten noch die durch die anisotrope Molekülform bedingten Beiträge zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Böttcher /44/ und Scholte /45/ erweiterten die Onsager-Theorie, indem sie das von Onsager angegebene Hohlraumfeld für einen ellipsenförmigen Hohlraum verallgemeinerten, wobei sie den Kontinuumsansatz beibehielten.

Sie setzen voraus, daß die Polarisierbarkeit nicht von der Form abhängt.

$$\alpha' = \frac{\alpha}{1 - \alpha f_{0s}} \quad (2-47)$$

Da die Form aber neben dem Hohlraumfeld auch das Reaktionsfeld beeinflußt, gilt

$$\mu' = \frac{\mu}{1 - \alpha_E f_{0E}} \quad (2-48)$$

Die anisotrope Polarisierbarkeit α_E des Hohlraums in Richtung des Reaktionsfeldes wird aus der mittleren Polarisierbarkeit bzw. dem internen Brechungsindex und dem Depolarisationsfaktor erhalten.

$$\frac{\sigma_E}{\sigma_0} = \frac{\frac{\epsilon_- - 1}{\epsilon_- + 2}}{1 + S \frac{\epsilon_- - 1}{\epsilon_- + 2}} \quad (2-49)$$

Für den Reaktionsfeldfaktor f_{0E} , der die anisotropen Beiträge berücksichtigt, gilt

$$f_{0E} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{2 (1 + S (1-S)/2) \frac{\epsilon_- - 1}{\epsilon_- + 2}}{1 + (1-S) \frac{\epsilon_- - 1}{\epsilon_- + 2}} \quad (2-50)$$

Mit dem Depolarisationsfaktor $S = 3 A^{-1}$ kann der Reaktionsfeldfaktor umgeschrieben werden.

$$f_{0E} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{3 A (A-1) (\epsilon_- - 1)}{(\epsilon_- - A (\epsilon_- - 1))} \quad (2-51)$$

und man erhält als Bestimmungsgleichung für den Korrelationsfaktor

$$g_{0E} = \frac{9 kT}{4\pi N \mu^2} \frac{(\epsilon_- - \epsilon_+) (2 \epsilon_+ + 1) (\epsilon_+ + A (\epsilon_- - \epsilon_+))}{\epsilon_- (2\epsilon_+ + \epsilon_-) (\epsilon_- - A (\epsilon_- - 1)) (1 - A (\epsilon_- - 1))^2} \quad (2-52)$$

Diese Gleichung entspricht für $g_{0E} = 1$ der von Böttcher /46/ angegebenen. Mit $A = 1/3$, d.h. für eine sphärische Molekülform, geht der korrigierte Onsager-Korrelationsfaktor g_{0E} in den Onsager-Korrelationsfaktor g_{0s} über.

Um mit der Approximation zur Hypernetted-Chain-Theorie die von der Molekülform abhängenden Anteile auszuwerten, werden die formabhängigen Beiträge zum lokalen Feld ausgewertet /24/. Mit der vereinfachenden Annahme, daß die

Polarisierbarkeit und das Reaktionsfeld nicht von der Form abhängen, läßt sich der in Gleichung (2-48) definierte Korrelationsfaktor g_{HS} für eine ellipsenförmige Molekülgestalt erweitern.

$$g_{\text{HS}} = \frac{9 kT}{4\pi N \mu^2} \frac{M (1 - \alpha f_{\text{HS}})^2}{1 + \delta_2 M + S \frac{\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}}{1 - \frac{15}{16} \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}}} \quad (2-53)$$

$$\text{mit } M = \frac{\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}}{1 - \frac{15}{16} \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}} - \frac{4 \pi N \alpha}{3(1 - \alpha f_{\text{HS}})}$$

2.2.2.3 Mischungen

Die im letzten Kapitel für reine polare Substanzen dargestellten Modelle sollen für die Beschreibung von Mischungen modifiziert werden.

Wenn vorausgesetzt wird, daß sich die Gesamtpolarisation in der Mischung additiv aus den Polarisationen der einzelnen Komponenten zusammensetzt, gilt

$$x = \sum_i N_i (A_i^* + M_i^*) (1 + \langle \Theta \rangle x + S x) \quad (2-54)$$

$$\text{mit } x = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}$$

wobei mit ϵ die Permittivität bezeichnet wird, die man für die Mischung erhält. N_i ist die Teilchenzahl der Komponente i , die in einem Volumenelement der Mischung enthalten ist. A_i^* und M_i^* sind die effektiven Polarisierbarkeiten und

Dipolmomente der Mischungspartner. Mit $\langle \Theta \rangle$ und S werden wie zuvor der Abschirmungsfeld- und der Depolarisationsfaktor bezeichnet.

Für binäre Mischungen aus einer polaren(1) und einer unpolaren(2) Komponente gilt:

$$x = (N_1 A_1^* + N_2 A_2^* + N_1 M_1^*) (1 + \langle \Theta \rangle x + S x) \quad (2-55)$$

Mit einem Debye-Ansatz folgt hieraus, wenn der Volumenbruch v_1 als relatives Konzentrationsmaß benutzt wird und für die Polarisierbarkeiten gilt:

$$A_1^* = A_1 = \frac{4\pi N_A \alpha_1}{3 V_1} = \frac{\epsilon_{1, \infty} - 1}{\epsilon_{1, \infty} + 2} \quad (2-56)$$

wobei V_1 das molare Volumen der Komponente i ist.

$$g_{os} = \frac{27 kT V_1}{4\pi N_A \mu_1^2} \left[\frac{(\epsilon - \epsilon_2)}{v_1 (\epsilon + 2) (\epsilon_2 + 2)} + \frac{(\epsilon_{1, \infty} - \epsilon_2)}{(\epsilon_{1, \infty} + 2) (\epsilon_2 + 2)} \right] \quad (2-57)$$

Der interne Brechungsindex der polaren Komponente wird nach der in Gleichung (2-24) gegebenen Beziehung aus dem Brechungsindex ermittelt. Für die unpolare Komponente entspricht er der Permittivität ϵ_2 .

Auf dieser Gleichung basierend wurden verschiedene Extrapolationsmethoden vorgeschlagen /25,26/, um aus der Konzentrationsabhängigkeit der Permittivität das Dipolmoment μ_1 der polaren Substanzen zu ermitteln. Hierfür wurde der Korrelationsfaktor g_{os} gleich 1 gesetzt.

Im Onsager-Modell für Mischungen gilt für die effektiven Polarisierbarkeiten und das Dipolmoment der Komponenten:

$$\alpha_1^* = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_1 f_{1,os}} \quad (2-58)$$

$$\mu_1^* = \frac{\mu_1}{1 - \alpha_1 f_{1,os}} \quad (2-59)$$

wobei

$$f_{1,os} = \frac{2 \pi}{\sigma_{1,0}^3 (1 + x)} = \frac{2 (\epsilon - 1)}{\sigma_{1,0}^3 (2 \epsilon + 1)} \quad (2-60)$$

Mit der in Gleichung (2-28) gegebenen Beziehung zwischen der Permittivität der Umgebung und dem Hohlraumfeld folgt:

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon - 1)}{9 \epsilon} = \sum_i \frac{v_i \Lambda_i}{1 - \alpha_i f_{i,os}} + \frac{4\pi N_A v_1 \mu_1^2 g_{os}}{9 kT V_1 (1 - \alpha_1 f_{1,os})^2} \quad (2-61)$$

woraus mit der Onsager-Näherung für $\sigma_{1,0}$ folgt

$$g_{os} = \frac{9 kT V_1}{4\pi N_A \mu_1^2} \left[\frac{(2\epsilon - \epsilon_{1,-})^2}{(\epsilon_{1,-} + 2)^2 (2\epsilon + \epsilon_2)} \right] * \left[\frac{\epsilon - \epsilon_2}{v_1 \epsilon} - \frac{3(\epsilon_2 - \epsilon_{1,-})}{(2 \epsilon + \epsilon_{1,-})} \right] \quad (2-62)$$

Diese Gleichung entspricht der in /47/ für eine binäre Mischung angegebenen, in der die polare Komponente Assoziat bildet.

Nach der Approximation zum Mean Spherical Modell gilt für die Reaktionsfeldfaktoren der Komponenten in binären Mischungen:

$$f_{1,ss} = \frac{2 \times (1 + k_{1,f})}{\sigma_1^3 (1 + 15/32 \times)} \quad (2-63)$$

wobei

$$k_{1,f} = v_1 (1 + 6 \ln(2)) \pi / 12 \quad (2-64)$$

Für den Korrelationsfaktor ergibt sich damit die Beziehung

$$g_{ss} = \frac{9 kT V_1}{4\pi N_A \mu_1^2 v_1} \frac{M_1 (1 - \alpha_1 f_{1,ss})^2}{1 + \delta_{2,1} M_1} \quad (2-65)$$

$$\text{mit } M_1 = \frac{\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}}{1 - \frac{15}{16} \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}} - \frac{v_1 \frac{\epsilon_{1,-}-1}{\epsilon_{1,-}+2}}{1 - \alpha_1 f_{1,ss}} - \frac{v_2 \frac{\epsilon_2-1}{\epsilon_2-1}}{1 - \alpha_2 f_{2,ss}}$$

wenn die gleichen Annahmen wie für die reine polare Flüssigkeit gemacht werden.

Wird die nichtsphärische Molekülform der polaren Komponente berücksichtigt, so erhält man nach dem Onsager-Ansatz mit der von Böttcher und Scholte vorgeschlagenen Separation:

$$g_{0\epsilon} = \frac{9 kT V_1}{4\pi N_A \mu_1^2} \frac{[\epsilon + (\epsilon_{1,-} - \epsilon)A]^2}{[1 + (\epsilon_{1,-} - 1)A]^2} \frac{[\epsilon + (1 - \epsilon)A]\epsilon}{[\epsilon + (\epsilon_{1,-} - 1)A]^2} * \left[\frac{(2\epsilon+1)(\epsilon-\epsilon_2)}{v_1 (2\epsilon+\epsilon_2)} + \frac{\epsilon_2-1}{(2\epsilon+\epsilon_2)} - \frac{\epsilon_{1,-}-1}{(2\epsilon+\epsilon_{1,-})} \right] \quad (2-66)$$

Diese Gleichung stimmt mit der von Myers und Birge /48/ angegebenen überein, wenn der Korrelationsfaktor vernachlässigt wird.

Mit dem HNCA-Ansatz erhält man bei Berücksichtigung der formabhängigen Beiträge :

$$g_{HE} = \frac{9}{4\pi N_A} \frac{kT V_1}{v_1 \mu_1^2} \frac{M_1 (1-\alpha_1 f_{1,HS})^2}{1+\delta_{2,1} M_1 + S} \frac{\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}}{1 - \frac{15}{16} \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2}} \quad (2-67)$$

wobei M_1 durch die in Gleichung (2-65) angegebenen Beziehung definiert ist.

2.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse für Trifluormethan und Chlortrifluormethan

2.3.1 Phänomenologische Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften

Aus den in dieser Arbeit experimentell bestimmten p, V, T -Daten von Trifluormethan und Chlortrifluormethan ist der Kompressibilitätsfaktor $Z = pV/RT$ als charakteristische thermodynamische Zustandsgröße berechnet worden.

In der Abbildungen 2.3.1-1 und 2.3.1-2 ist der Kompressibilitätsfaktor als Funktion der molaren Dichte d für verschiedenen Temperaturen dargestellt. Daneben sind für Trifluormethan die Literaturdaten /49/ für die Temperaturen 303.15 K und 323.15 K aufgenommen worden.

Die in dieser Arbeit berechneten Werte für den Kompressibilitätsfaktor stimmen gut mit den aus den Literaturwerten für Trifluormethan berechneten überein.

Für kleine Dichten nähert sich der Kompressibilitätsfaktor unabhängig von der Temperatur dem Wert 1, d.h. dem idealen Verhalten. Die Isotherme zeigen stetige Änderungen, wobei bei höheren Dichten die Beiträge zunehmen, die charakteristisch für Fluide mit flüssigkeitsähnlichen Dichten sind.

Unterschiedliche Anfangssteigungen und Krümmungen charakterisieren den Verlauf der Isothermen. Indem die Virialgleichung als Polynom an die Kompressibilitätswerte

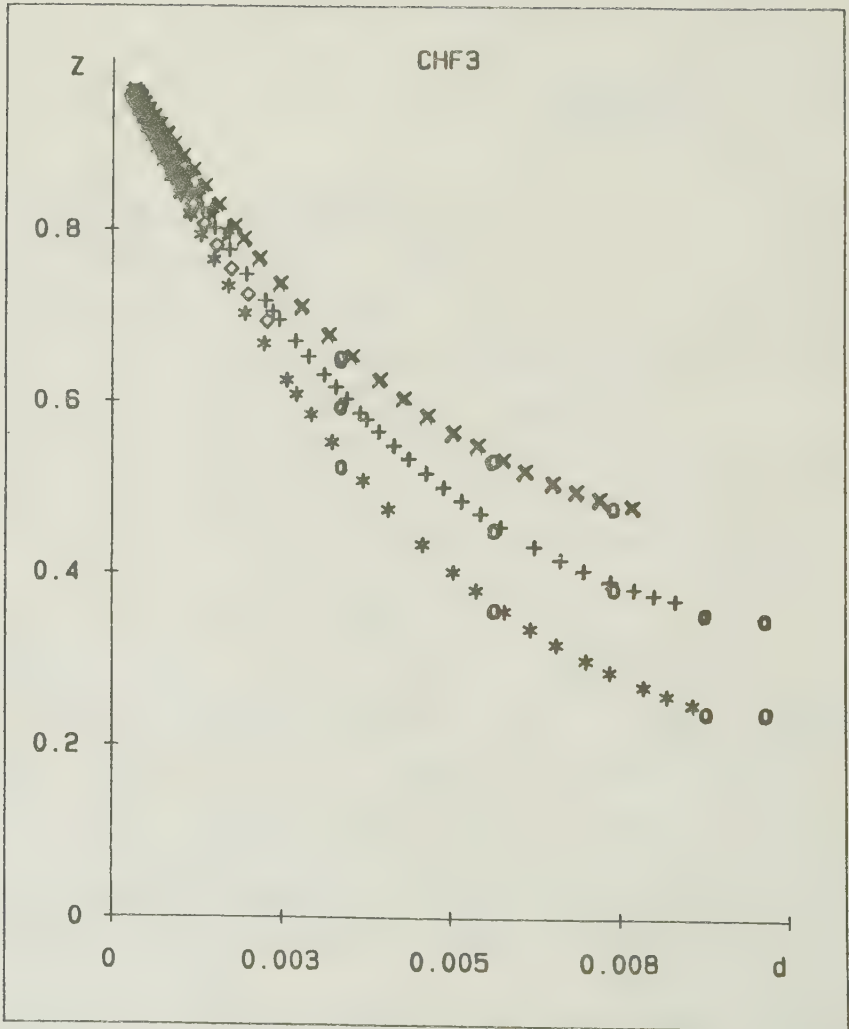


Abb. 2.3.1-1: Darstellung des Kompressibilitätsfaktors $Z = pV/RT$ von Trifluormethan in Abhängigkeit von der molaren Dichte d [mol/cm^3] für verschiedene Temperaturen
 (x) 343.15 K, (#) 333.15 K, (+) 323.15 K, (◇) 313.15 K,
 (*) 303.15 K, (o) Literatur/49/

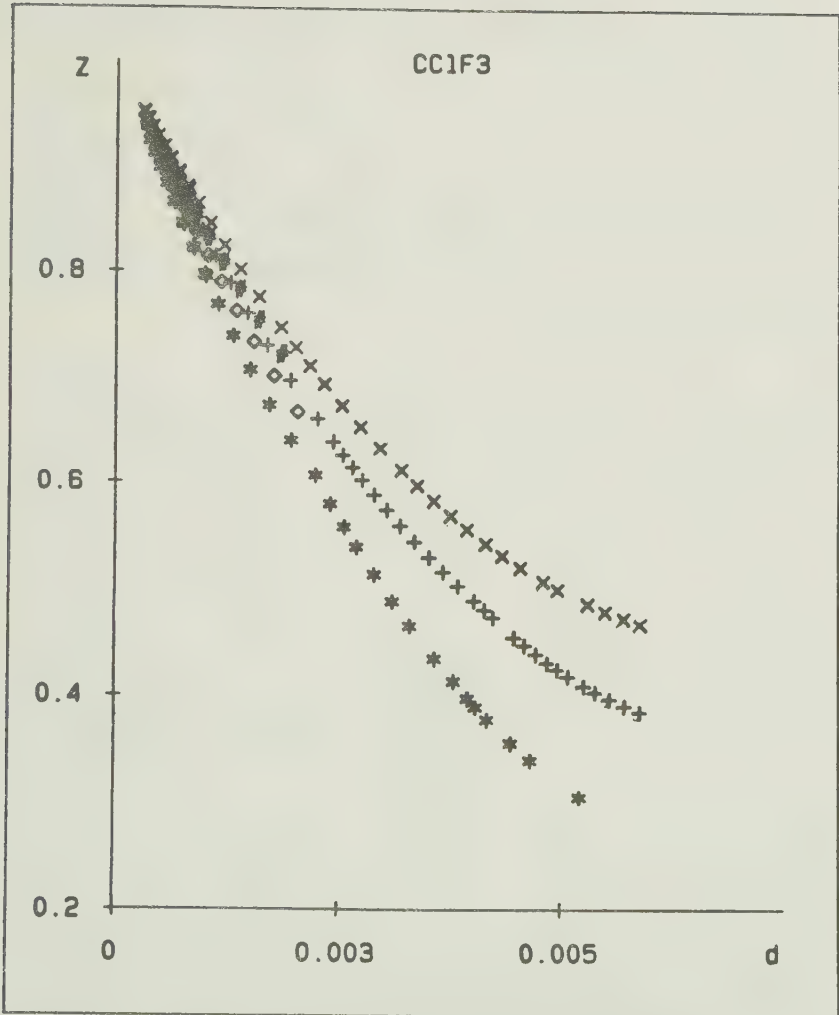


Abb. 2.3.1-2: Darstellung des Kompressibilitätsfaktors $Z = pV/RT$ von Chlortrifluormethan in Abhängigkeit von der molaren Dichte d [mol/cm³] für verschiedene Temperaturen (x) 343.15 K, (#) 333.15 K, (+) 323.15 K, (◊) 313.15 K, (*) 303.15 K

angepaßt wird, werden aus den Werten der Fitparameter die Virialkoeffizienten bestimmt.

Bei allen Temperaturen werden die Werte des Kompressibilitätsfaktors für $d \leq 0.002 \text{ mol/cm}^3$ berücksichtigt, wobei die Anpassung mit einer quadratischen Funktion erfolgt. Mit der ergänzend durchgeführten Anpassung einer kubischen Funktion an die vollständigen Datensätze werden diese Ergebnisse bestätigt.

Tab.2.3.1-1: Virialkoeffizienten von Trifluormethan

T[K]	B[cm ³ /mol]		C[cm ⁶ /mol ²]	
	exp. ^A	Lit.	exp. ^A	Lit.
303.15	-181	---	13500	---
313.15	-162	-179±10 ^B -165.5±0.2 ^C -159±5 ^D	11700	11630±100 ^C
323.15	-145	-164±5 ^E -155±4 ^F -153.5 ^G -147±5 ^D	7500	---
333.15	-126	-136±5 ^D	6300	---
343.15	-110	---	1600	---

A: Fehler B ±10 ; C ±1000

B: Ref./50/, C: Ref./51/, D: Ref./52/

E: Ref./53/, F: Ref./54/, G: Ref./55/

In den Tabellen 2.3.1-1 und 2.3.1-2 sind die Werte des 2. Virialkoeffizienten B und des 3. Virialkoeffizienten C für

verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Zusätzlich sind die in der Literatur gefundenen Werte aufgenommen worden, um die Qualität der eigenen Messungen mit einem größeren Datensatz zu vergleichen.

Tab. 2.3.1-2: Virialkoeffizienten von Chlortrifluormethan

T[K]	B[cm ³ /mol]		C[cm ⁶ /mol ²]	
	exp. ^A	Lit.	exp. ^A	Lit.
303.15	-220	-220.4 ^B	13500	21690 ^B
313.15	-204	-220.9 ^C -188±10 ^D	18800	---
323.15	-187	-202.8 ^E -186.5 ^C -185±5 ^F	15500	11780 ^B
333.15	-170	-171.0 ^C	12000	---
343.15	-158	-168.1 ^C	11000	---

A: Fehler B ±10 ; C ±1000

B: Ref./56/, C: Ref./57/, D: Ref./50/

E: Ref./58/, F: Ref./54/, G: Ref./59/

Der Fehler der Virialkoeffizienten, die in dieser Arbeit bestimmt worden sind, ist in erster Linie durch den Fehler der Druckmessung bedingt, was sich insbesondere bei den Meßreihen für die tieferen Temperaturen zeigt, da hier kleine Unterschiede zwischen den Drücken auszuwerten sind. Daneben hängt für hohe Temperaturen die Güte der Werte vorrangig von der erzielten Temperaturstabilität ab.

Die ermittelten Werte des 2. Virialkoeffizienten stimmen im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen mit allen Literaturwerten überein. Die beste Übereinstimmung wird für Trifluormethan mit den von Dymond und Smith /52/ angegebenen Werten erzielt.

Alle Werte des 2. Virialkoeffizienten sind für beide untersuchte Substanzen negativ. Die absoluten Werte für Trifluormethan sind etwas größer als die für Chlortrifluormethan.

Die Abbildung 2.3.1-3 zeigt, daß der 2. Virialkoeffizient für beide Substanzen mit der Temperatur ansteigt. Deutliche Abweichungen von einer linearen Zunahme werden erst in einem größeren Temperaturbereich erwartet /31/. Aus den negativen Werten von B kann geschlossen werden, daß attraktive Kräfte die Zwei-Körper-Wechselwirkungen dominieren, deren Anteil mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten 3. Virialkoeffizienten stimmen mit den für die Temperatur 323 K in der Literatur angegebenen Werten überein. Die Werte des 3. Virialkoeffizienten sind alle größer als 0. Wie die Abbildung 2.3.1-4 zeigt, nehmen sie für Trifluormethan nahezu linear mit der Temperatur ab. Dieser Trend kann für die Werte von Chlortrifluormethan nur in der Tendenz bestätigt werden, da die bei kleinen Temperaturen bestimmten Werte erheblich streuen. Aus der Temperaturabhängigkeit ist der Schluß zu ziehen, daß repulsive Kräfte die 3. Virialkoeffizienten bestimmen, deren Anteil mit zunehmender Temperatur abnimmt.

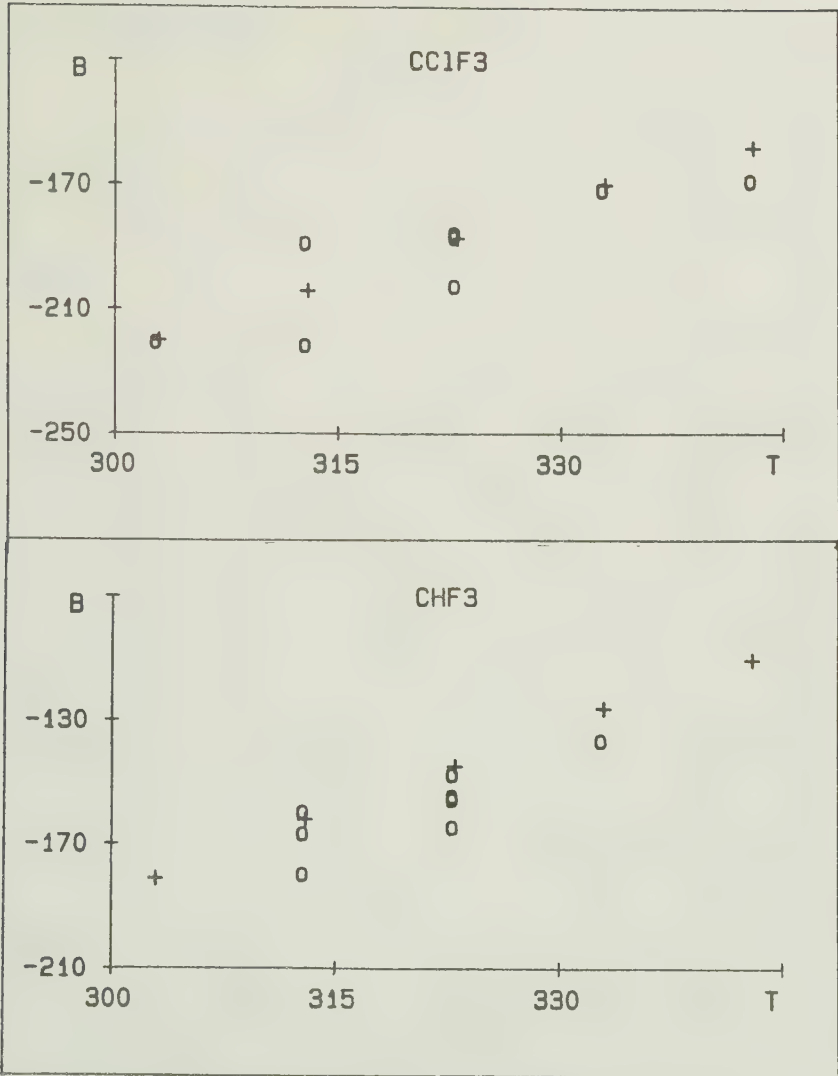


Abb. 2.3.1-3: Darstellung des 2. Virialkoeffizienten B [cm^3/mol] als Funktion der Temperatur T [K]
(+) diese Arbeit, (o) Literatur

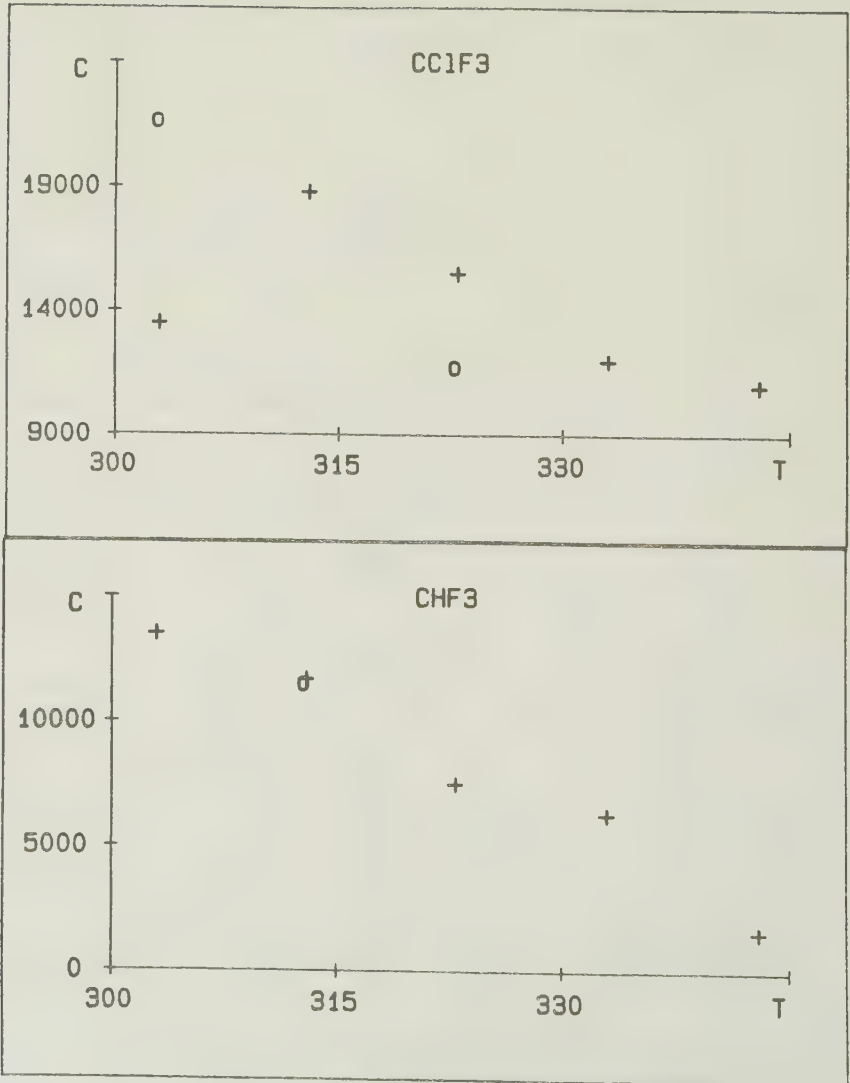


Abb. 2.3.1-4: Darstellung des 3. Virialkoeffizienten C [cm^6/mol^2] als Funktion der Temperatur T [K]
(+) diese Arbeit, (o) Literatur

2.3.2 Phänomenologische Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften

Um die experimentell bestimmte Druckabhängigkeit der Permittivität von Trifluormethan und Chlortrifluormethan darzustellen, wird die in Kapitel 2.2.1 angegebene modifizierte Clausius-Mossotti-Funktion $CMF' = (\epsilon - 1)RT / ((\epsilon + 2)p)$ gewählt.

In den Abbildungen 2.3.2-1 und 2.3.2-2 wird sie in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene Temperaturen dargestellt. Zum Vergleich sind auch die aus den publizierten Meßdaten /60/ berechneten Werte eingezeichnet worden.

Die in dieser Arbeit ermittelten Werte stimmen mit den aus den Literaturdaten berechneten überein. Beide Substanzen zeigen in dieser Darstellungsform eine ähnliche Druckabhängigkeit. Für kleine Werte des Drucks streben die Isotherme gegen verschiedenen Grenzwerte, deren Betrag mit steigender Temperatur abnimmt. Während die Druckabhängigkeit bei konstanter Temperatur für die jeweilige Verbindung bei kleinen und mittleren Drücken sehr ähnlich ist, weichen sie für Drücke, die größer als ca. 4 MPa sind, deutlich voneinander ab. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Druckabhängigkeit für beide Substanzen deutlich zu.

Die Clausius-Mossotti-Funktion $CMF = (\epsilon - 1) / ((\epsilon + 2)d)$ ist für Trifluormethan und Chlortrifluormethan in den Abbildungen 2.3.2-3 und 2.3.2-4 als Funktion der molaren Dichte d

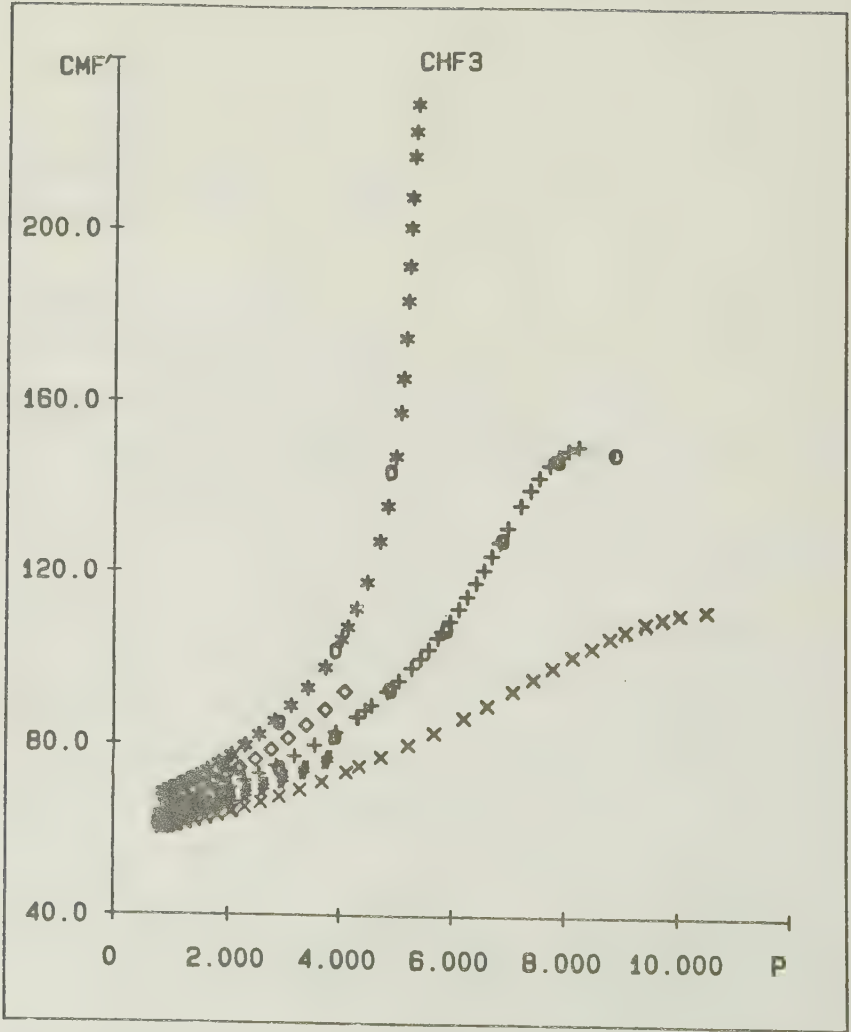


Abb. 2.3.2-1: Darstellung von $CMF' = (\epsilon - 1)RT / ((\epsilon + 2)p)$ [cm^3/mol] für Trifluormethan als Funktion des Drucks p [MPa] bei den Temperaturen: (x) 343.15 K, (#) 333.15 K, (+) 323.15 K, (◊) 313.15 K, (*) 303.15 K, (o) Literatur /60/

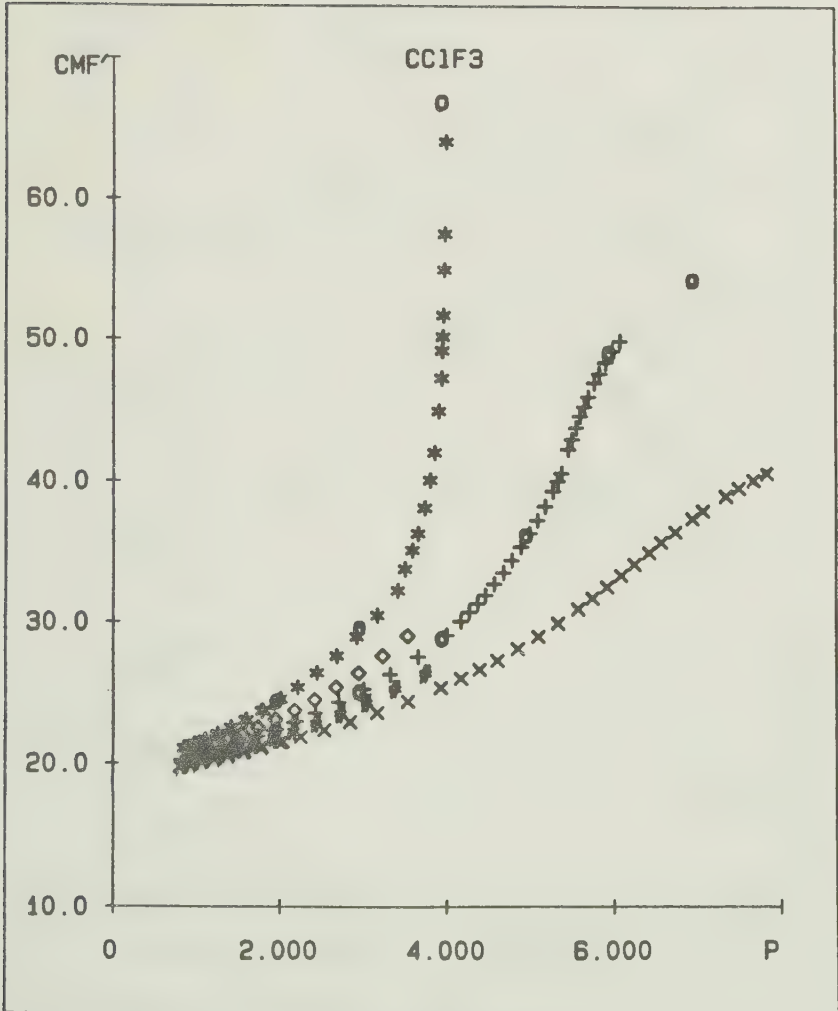


Abb. 2.3.2-2: Darstellung von $CMF' = (z-1)RT/((z+2)p)$ [cm³/mol] für Chlortrifluormethan als Funktion des Drucks p [MPa] bei den Temperaturen: (x) 343.15 K, (#) 333.15 K, (+) 323.15 K, (◊) 313.15 K, (*) 303.15 K, (o) Literatur /60/

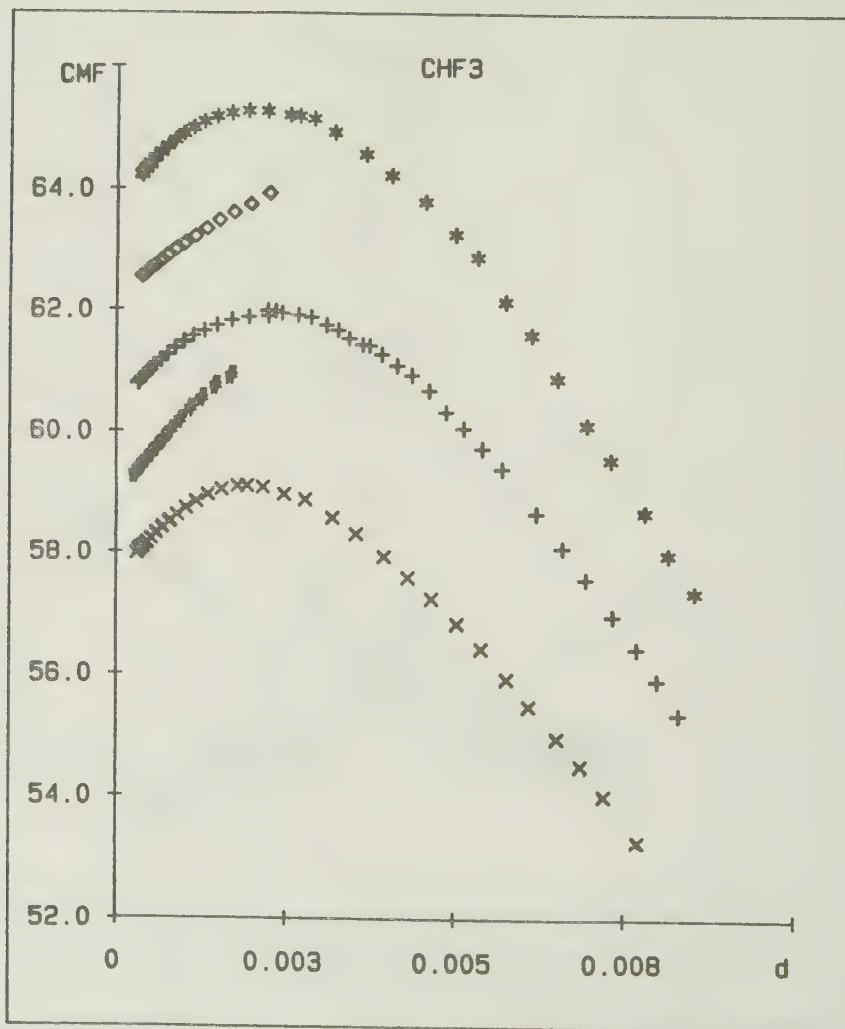


Abb. 2.3.2-3: Darstellung der Clausius-Mossotti-Funktion $CMF = (\epsilon - 1) / ((\epsilon + 2)d)$ [cm³/mol] von Trifluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm³] für die Temperaturen: (x) 343.15 K, (#) 333.15 K, (+) 323.15 K, (⊕) 313.15 K, (*) 303.15 K

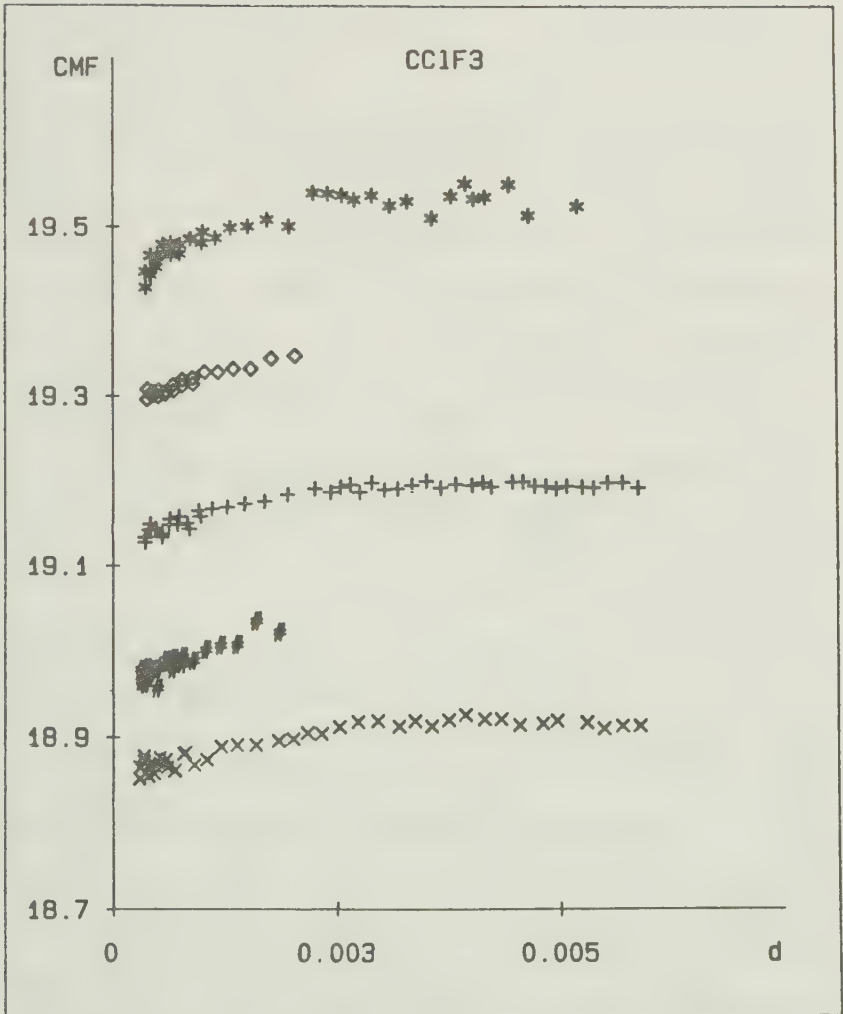


Abb. 2.3.2-4: Darstellung der Clausius-Mossotti-Funktion $CMF = (\epsilon - 1) / ((\epsilon + 2)d)$ [cm^3/mol] von Chlortrifluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm^3] für die Temperaturen: (x) 343.15 K, (#) 333.15 K, (+) 323.15 K, (◇) 313.15 K, (*) 303.15 K

dargestellt, um zu zeigen, wie die Permittivität von der Dichte abhängt.

Der Grenzwert, den man durch Extrapolation der Polarisation für kleine Dichten erhält, hängt von der Temperatur ab. Mit zunehmender Temperatur ist eine Abnahme des Grenzwertes zu erkennen. Ansonsten wird die Dichteabhängigkeit der molaren Polarisation für beide Substanzen im untersuchten Temperaturbereich durch die Temperatur verschoben.

Die Clausius-Mossotti-Funktion von Trifluormethan weist bei Dichten von ca. $0.002-0.003 \text{ mol/cm}^3$ ein Maximum auf, dessen Existenz von statistisch-mechanischen Theorien für die dielektrischen Eigenschaften polarer Verbindungen vorhergesagt worden ist /16/. Für größere Dichten nimmt die Clausius-Mossotti-Funktion deutlich ab.

Die Dichteabhängigkeit der Clausius-Mossotti-Funktion von Chlortrifluormethan weicht deutlich von der für Trifluormethan dargestellten ab. Für alle Isotherme steigt die Clausius-Mossotti-Funktion kontinuierlich mit der Dichte an, ohne wie für Trifluormethan durch einen maximalen Wert zu gehen. Die deutliche Abweichung einzelner Werte, die bei der Temperatur 303 K bestimmt worden sind, dürfte durch experimentelle Fehler bei der Permittivitäts- und Druckmessung bedingt sein.

Um die dielektrischen Virialkoeffizienten zu bestimmen, werden die dielektrische Virialgleichung und die modifizierte

dielektrische Virialgleichung als Polynom an die Clausius-Mossotti-Funktion angepaßt. Die Anpassung erfolgt mit einer quadratischen Funktion für Dichten $d \leq 0.002 \text{ mol/cm}^3$ bzw. Drücken $p \leq 4 \text{ MPa}$.

Tab.2.3.2-1: Dielektrische Virialkoeffizienten von Trifluormethan.

T[K]	A _d [cm ³ /mol]		B _d [cm ⁶ /mol ²]		C _d [10 ⁵ cm ⁹ /mol ³]	
	exp. ^A	Lit.	exp. ^A	Lit.	exp. ^A	Lit.
303.15	63.68 ^D 63.70 ^F	63.62±0.08 ^B	1660 ^D 1420 ^F	1330±100 ^B 1300±160 ^B	-4.0 ^D	---
313.15	62.12 ^D 62.15 ^F	---	1200 ^D 1130 ^F	---	-2.5 ^D	---
323.15	60.35 ^D 60.36 ^F	60.35±0.02 ^C 60.30±0.02 ^E 60.19±0.08 ^B	1250 ^D 1100 ^F	1125±52 ^C 1120±200 ^B 1110±160 ^B 1090±50 ^F 1033±30 ^E	-3.5 ^D	-3.5 ^C -2.7 ^E
333.15	58.94 ^D 59.03 ^F	---	1020 ^D 1080 ^F	---	4.0 ^D	---
343.15	57.11 ^D 57.15 ^F	57.03±0.06 ^B	1135 ^D 960 ^F	980±200 ^B	1.3 ^D	---

A: A_d ± 0.05 ; B_d^D ± 200 ; B_d^F ± 300 ; C_d ± 2 10⁵

D: Anpassung als Funktion der Dichte

F: Anpassung als Funktion des Drucks

B: Ref./32/, C: Ref./54/, E: Ref./61/, F: Ref./53/

Während die aus der Dichteabhängigkeit ermittelten Werte der dielektrischen Virialkoeffizienten durch die Anpassung einer kubischen Funktion an die vollständigen Datensätze bestätigt werden, kann die Druckabhängigkeit auch

mit einer flexibleren Funktionsform nicht über den gesamten Druckbereich beschrieben werden.

Die aus den Werten der Fitparameter für Trifluormethan ermittelten 1. dielektrischen Virialkoeffizienten A_d , 2. dielektrischen Virialkoeffizienten B_d und 3. dielektrischen Virialkoeffizienten C_d sind in der Tabelle 2.3.2-1 und für Chlortrifluormethan in der Tabelle 2.3.2-1 zusammen mit den entsprechenden Literaturwerten aufgeführt.

Tab.2.3.2-2: Dielektrische Virialkoeffizienten von Chlortrifluormethan.

T[K]	A_d [cm ³ /mol]		B_d [cm ⁶ /mol ²]		C_d [10 ⁴ cm ⁹ /mol ³]	
	exp. ^A	Lit.	exp. ^A	Lit.	exp. ^A	Lit.
303.15	19.42 ^D 19.38 ^P	---	70 ^D 166 ^P	---	-1.5 ^D	---
313.15	19.29 ^D 19.34 ^P	---	41 ^D 57 ^P	---	-0.5 ^D	---
323.15	19.12 ^D 19.11 ^P	19.20±0.01 ^B 19.17±0.01 ^C 19.13±0.04 ^E	55 ^D 51 ^P	60±5 ^B 58.5±0.3 ^C 30±300 ^E	-1.0 ^D -0.9±0.2 ^B -0.7±0.03 ^C	---
333.15	18.95 ^D 18.96 ^P	---	50 ^D 100 ^P	---	-0.5 ^D	---
343.15	18.86 ^D 18.88 ^P	---	30 ^D 80 ^P	---	-0.3 ^D	---

A: Fehler $A_d \pm 0.02$; $B_d^D \pm 20$; $B_d^P \pm 100$; $C_d \pm 2000$

D: Anpassung als Funktion der Dichte

P: Anpassung als Funktion des Drucks

B: Ref./53/, C: Ref./58/, E: Ref./62/

Die Güte der in dieser Arbeit ermittelten dielektrischen Virialkoeffizienten hängt, wie für die Virialkoeffi-

zienten angegeben, vorrangig von der Qualität der Druckmessungen und der Temperaturstabilität ab. Die aus der Druckabhängigkeit berechneten Werte des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten haben einen größeren Fehler als die aus der Dichteabhängigkeit ermittelten, da für ihre Bestimmung der Wert des 2. Virialkoeffizienten benötigt wird. Auf die Bestimmung des 3. dielektrischen Virialkoeffizienten aus der Druckabhängigkeit der Polarisierung ist verzichtet worden, da hierfür neben dem 2. auch der 3. Virialkoeffizient berücksichtigt werden muß.

Die Werte des 1. dielektrischen Virialkoeffizienten von Trifluormethan und Chlortrifluormethan, die in dieser Arbeit erhalten worden sind, stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen gut mit allen der Literatur entnommenen Werten überein. Die aus der Dichteabhängigkeit der Polarisierung abgeleiteten Werte weichen nur im geringen Maße von den aus der Druckabhängigkeit abgeleiteten ab.

In der Abbildung 2.3.2-5 sind die Werte des 1. dielektrischen Virialkoeffizienten von Trifluormethan und Chlortrifluormethan in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur aufgetragen. Eingezeichnet ist jeweils zusätzlich die Ausgleichsgerade, die man durch eine lineare Regressionsanalyse für die in dieser Arbeit ermittelten Werte erhält.

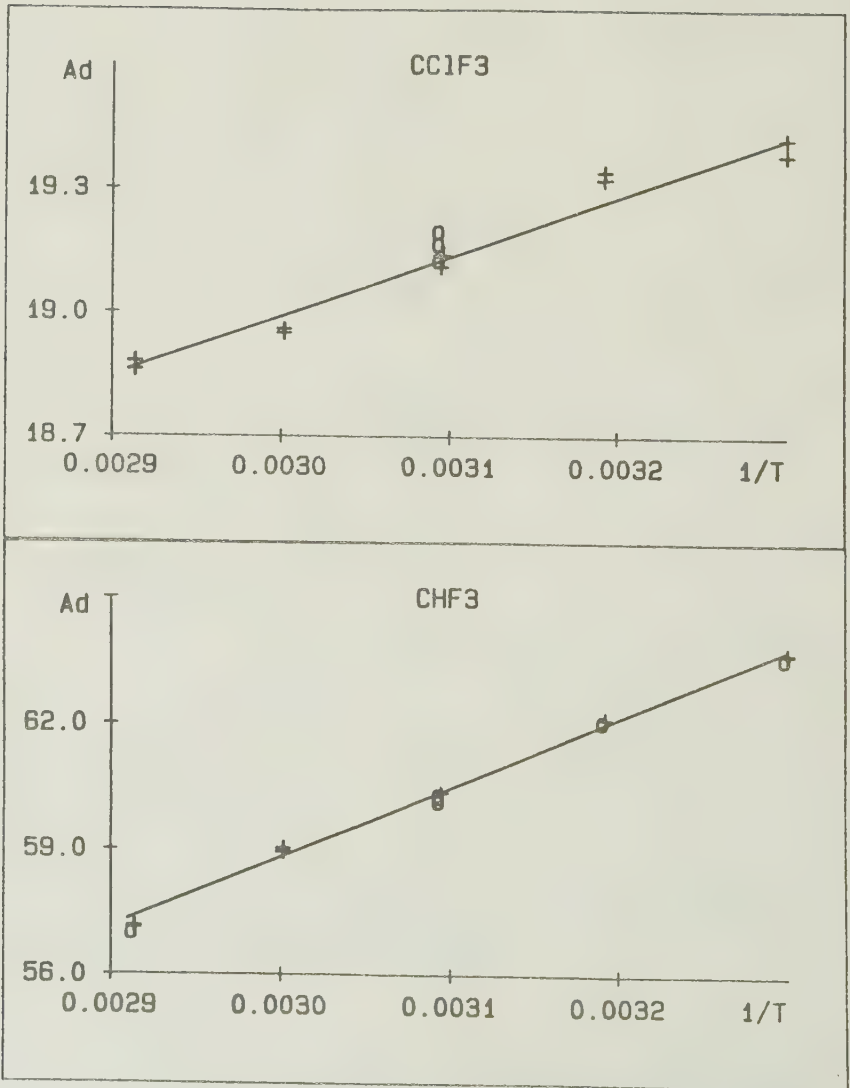


Abb. 2.3.2-5: Darstellung des 1. dielektrischen Virialkoeffizienten A_d [cm³/mol] als Funktion von $1/T$ [1/K] (+) diese Arbeit, (o) Literatur, (—) Ausgleichsgerade

Aus den Fitparametern werden nach der Debye-Gleichung eine Polarisierbarkeit $\alpha = 2.08 \pm 0.06 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und ein Dipolmoment $\mu = 1.65 \pm 0.01 \text{ D}$ für Trifluormethan berechnet. Diese Werte stimmen mit den in der Literatur gefundenen überein (α : $2.15 \text{ cm}^3/\text{mol}$ /53/, μ : 1.62 D /63/, 1.645 D /52/, 1.649 D /53/, 1.65 D /64/).

Für Chlortrifluormethan werden aus den Fitparametern die Werte $\alpha = 3.44 \pm 0.08 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und $\mu = 0.50 \pm 0.02 \text{ D}$ erhalten, die gut mit den Literaturwerten (α : $3.37 \text{ cm}^3/\text{mol}$ /53/, μ : 0.46 D /63/, 0.50 D /64/, 0.51 D /53/) übereinstimmen.

Die Unterschiede der molekularen Größen zwischen beiden Substanzen entsprechen den erwarteten Werten. Durch den Austausch eines Wasserstoffatoms gegen ein Chloratom wird die Elektronendichte und damit die Polarisierbarkeit erhöht, während das Dipolmoment verringert wird, da eine weitgehende Kompensation der verschiedenen Bindungsmomente erfolgt.

Die Differenzen zwischen den mit verschiedenen Methoden bestimmten Werten des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten von Trifluormethan und Chlortrifluormethan sind kleiner als deren jeweilige Fehlergrenzen. Die Werte stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen mit den Literaturwerten überein.

In dem untersuchten Temperaturintervall sind für beide Substanzen alle Werte des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten größer als 0. Wie die Abbildung 2.3.2-6 verdeutlicht, nimmt B_2 für Trifluormethan mit steigender Temperatur ab,

während aus den Werten für Chlortrifluormethan keine eindeutige Temperaturabhängigkeit zu erkennen ist.

Sowohl die absoluten Werte als auch deren Temperaturabhängigkeit zeigen, daß die Dipol-Dipol-Orientierungsbeiträge, die für die oblate Molekülform von Trifluormethan erwartet werden, die dielektrischen Eigenschaften von Trifluormethan bei kleinen Dichten bestimmen. Der Anteil der parallelen Dipol-Dipol-Orientierung der Nachbarteilchen nimmt mit steigender Temperatur ab, da unter dem Einfluß der thermischen Bewegung die intermolekulare Struktur gelockert wird.

Die kleineren Werte des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten von Chlortrifluormethan und deren fehlende Temperaturabhängigkeit zeigen, daß Dipol-Dipol-Orientierungsbeiträge, die für prolate Moleküle einen negativen Wert des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten erwarten lassen, durch das Reaktionfeld und die Beiträge des 2. Virialkoeffizienten für Kugeln mehr als ausgeglichen werden.

Die aus der Dichteabhängigkeit der Clausius-Mossotti-Funktion bestimmten Werte des 3. dielektrischen Virialkoeffizienten stimmen für beide Substanzen mit den Literaturwerten überein. Aufgrund der großen Streuung der Werte wird auf eine Analyse verzichtet.

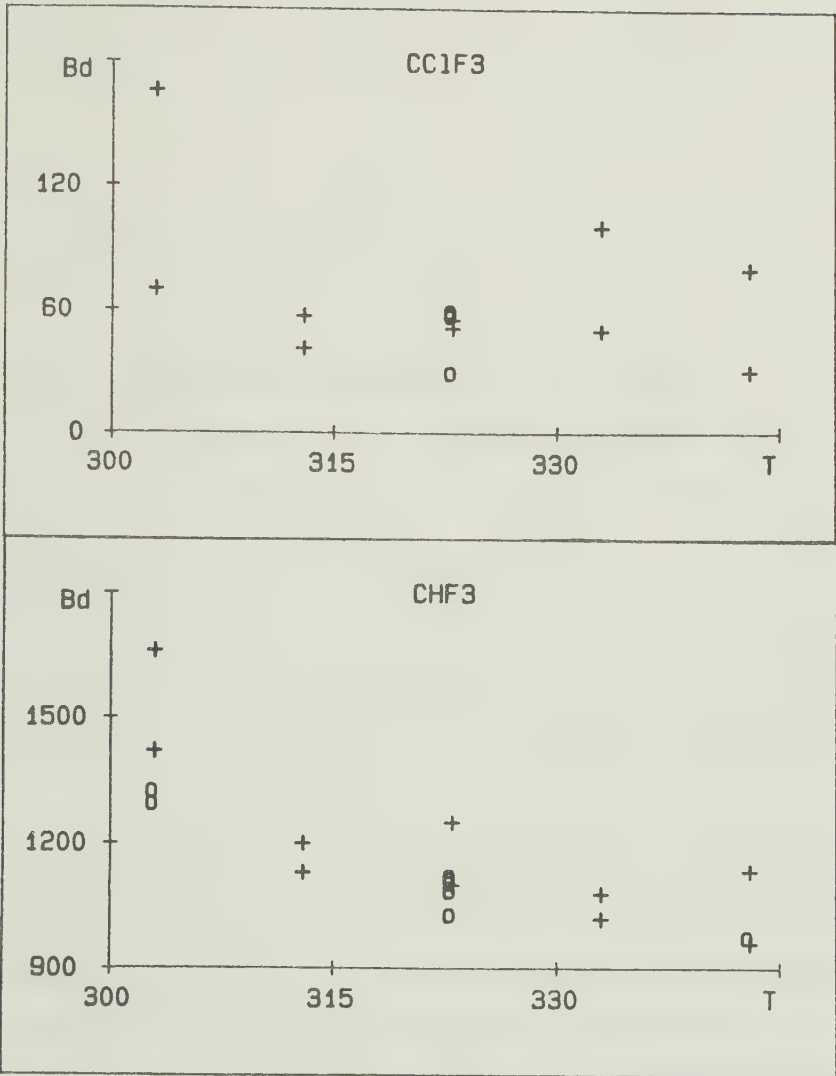


Abb. 2.3.2-6: Darstellung des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten B_d [cm³/mol²] als Funktion der Temperatur T [K] ((+) diese Arbeit, (o) Literatur).

2.4 Darstellung und Diskussion der Korrelationsfaktoren des Dipolmoments

2.4.1 Trifluormethan

Die phänomenologische Beschreibung der Eigenschaften von Trifluormethan zeigt, daß Beiträge von intermolekularen Wechselwirkungen die thermodynamischen und dielektrischen Eigenschaften bei höheren Dichten deutlich beeinflussen.

Im folgenden soll die Eignung verschiedener theoretischer Ansätze überprüft werden, die dielektrischen Eigenschaften von Trifluormethan im gesamten untersuchten Dichtebereich zu beschreiben. Die oblate Molekülform und das große Dipolmoment von Trifluormethan lassen eine parallele Dipol-Dipol-Orientierung nicht nur für kleine Dichten erwarten, wo die Bevorzugung dieser intermolekulare Anordnung durch die Werte des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten nachgewiesen werden kann.

Aus den experimentell bestimmten Permittivitäten und Dichten von Trifluormethan sind nach den in Kapitel 2.2.2 dargestellten Theorien die Korrelationsfaktoren für die reine Substanz berechnet worden. Für die Auswertung werden die in Kapitel 2.3.2 bestimmten Werte für das Dipolmoment $\mu = 1.65 \text{ D}$ und die Polarisierbarkeit $\alpha = 2.08 \text{ cm}^3/\text{mol}$ sowie $\sigma = 3.94 \cdot 10^{-10} \text{ m}/32/$ verwendet.

Die Korrelationsfaktoren g , die man für eine sphärische Molekülform nach der Debye-Theorie, der Onsager-Theorie und

der Approximation zur Hypernetted-Chain-Theorie (HNCA) für die Temperatur 303.15 K erhält, sind in der Abbildung 2.4.1-1 in Abhängigkeit von der molaren Dichte d dargestellt.

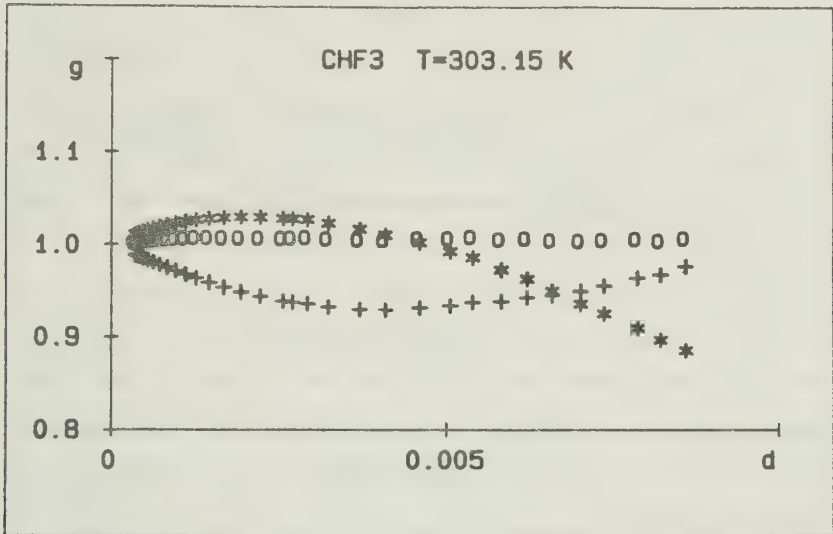


Abb. 2.4.1-1: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Tri-fluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm³]
(*) Debye-Theorie, (+) Onsager Theorie, (o) HNCA-Theorie

Alle dargestellten Korrelationsfaktoren gehen für kleine Dichten gegen den erwarteten Grenzwert 1, da mit kleineren Dichten bzw. zunehmenden Abständen die verschiedenen Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkung abnehmen. Die Korrelationsfaktoren unterscheiden sich deutlich in der Abhängigkeit von der Dichte.

Die Dichteabhängigkeit des Korrelationsfaktors, der nach der Debye-Theorie ermittelt wird, entspricht weitgehend

der zuvor für die Clausius-Mossotti-Funktion berichteten. Er hat eine positive Anfangssteigung und geht durch ein Maximum bei einer Dichte von ca. 0.002 mol/cm^3 , bevor er bei großen Dichte Werte annimmt, die deutlich kleiner als 1 sind. Während für kleine Dichten die Werte dieses Korrelationsfaktors in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für den 2. dielektrischen Virialkoeffizienten durch eine parallele Anordnung der Moleküle gedeutet werden kann, zeigt der Verlauf bei höheren Dichten, daß kurzreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterme zu berücksichtigen sind.

Die Dichteabhängigkeit des Korrelationsfaktors, der nach der Onsager-Theorie bestimmt wird, weicht deutlich von der des zuvor diskutierten Korrelationsfaktors ab. Nach einer negativen Anfangssteigung geht er bei einer Dichte von ca. 0.004 mol/cm^3 durch ein Minimum bevor er bei höheren Dichten wieder ansteigt. Da alle Werte kleiner als 1 sind, wäre auf eine antiparallele Dipol-Dipol-Orientierung zu schließen, die bei kleinen Dichten zunimmt. Erst bei hohen Dichten nimmt die parallele Dipol-Dipol-Orientierung zu. Der Widerspruch zu dem erwarteten Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß in der Onsager-Theorie die Abschirmung des elektrischen Feldes überschätzt wird.

Der Korrelationsfaktor, der nach der HNCA-Theorie bestimmt wird, zeigt nur eine geringfügige Dichteabhängigkeit, die bei kleinen Dichten ausgeprägter ist. Der Vergleich mit den beiden anderen Korrelationsfaktoren zeigt, daß sowohl die lang- als auch die kurzreichweitenden Dipol-

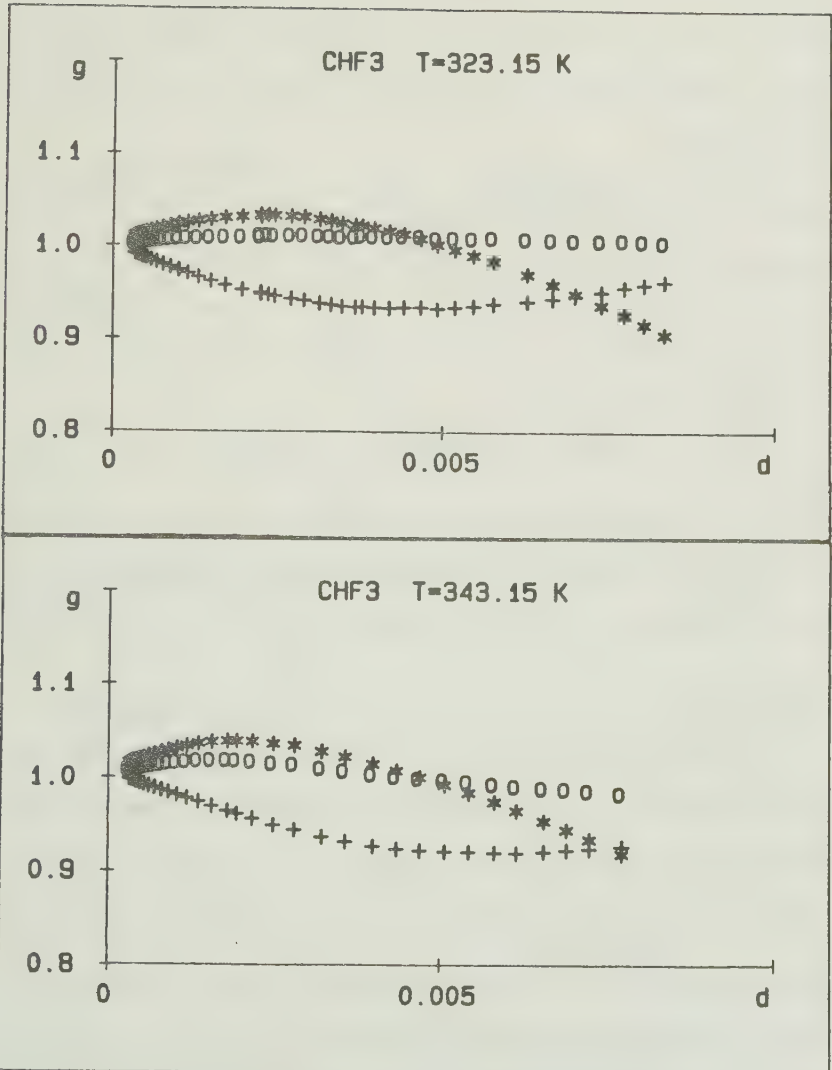


Abb. 2.4.1-2: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Tri-
fluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm^3]
(*) Debye-Theorie, (+) Onsager-Theorie, (o) HNCA-Theorie)

Dipol-Wechselwirkungsterme für Trifluormethan durch die explizite Auswertung der Zwei- und Dreikörperbeiträge für harte, polare Kugeln in der HNCA-Theorie weitgehend erfaßt werden.

Die für die Temperatur 303 K geschilderten Resultate werden für höhere Temperaturen bestätigt, wie die in der Abbildung 2.4.1-2 dargestellten Korrelationsfaktoren zeigen. In dem untersuchten Temperaturbereich ist keine eindeutige Beeinflussung der Orientierungskorrelation durch die Temperatur zu erkennen.

Zusätzlich sind die von Franck und Mitarbeitern /3/ für Trifluormethan experimentell bestimmten Daten mit den gleichen theoretischen Ansätzen ausgewertet worden, um unsere Resultate mit ihnen zu vergleichen und die Folgerungen für einen größeren Dichtebereich zu überprüfen.

In der Abbildung 2.4.1-3 sind die aus den Literaturdaten berechneten Korrelationsfaktoren dargestellt.

In dem Dichtebereich $d \leq 0.01 \text{ mol/cm}^3$ stimmen die von uns erzielten Werte der Korrelationsfaktoren mit den aus den Literaturdaten berechneten überein.

Bei höheren Dichten werden die Unterschiede zwischen den Dichteabhängigkeiten der verschiedenen Korrelationsfaktoren größer. In diesem Dichtebereich sind die Werte des Onsager-Korrelationsfaktors größer als 1.

Der HNCA-Korrelationsfaktor weicht bei den höchsten untersuchten Dichten nur im geringen Maß von 1 ab.

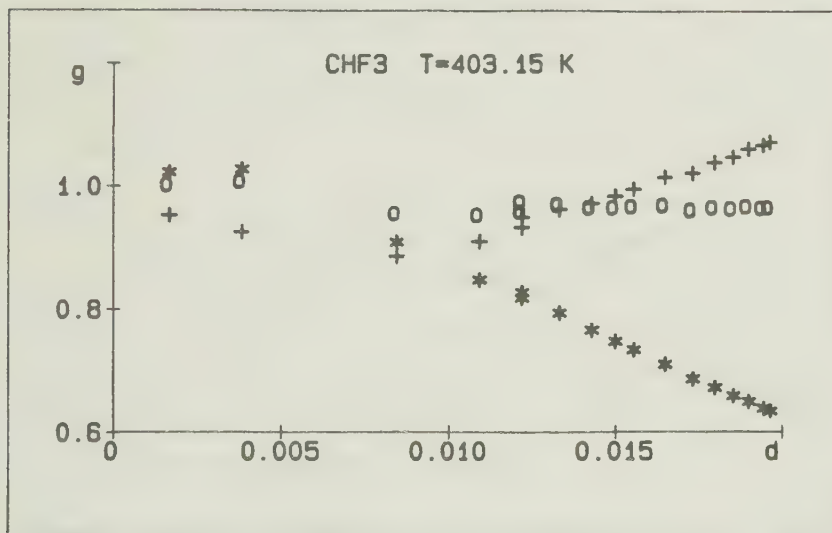


Abb. 2.4.1-3: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Trifluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm³] (experimentelle Daten aus /3/) (*) Debye-Theorie, (+) Onsager-Theorie, (o) HNCA-Theorie

Um die Beiträge zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu berücksichtigen, die durch die Abweichung der Molekülform von einer kugelförmigen Gestalt bedingt werden, sind die Korrelationsfaktoren berechnet worden, die man nach der für die anisotrope Form korrigierten Onsager-Theorie (Onsager-Ellipsoid) und HNCA-Theorie (HNCA-Ellipsoid) erhält.

In der Abbildung 2.4.1-4 sind die mit den korrigierten Theorien ermittelten Korrelationsfaktoren für die Temperatur 303.15 K dargestellt. Die Auswertung erfolgt mit dem Formfaktor $S = 0.035$ ($\tau = 0.95$).

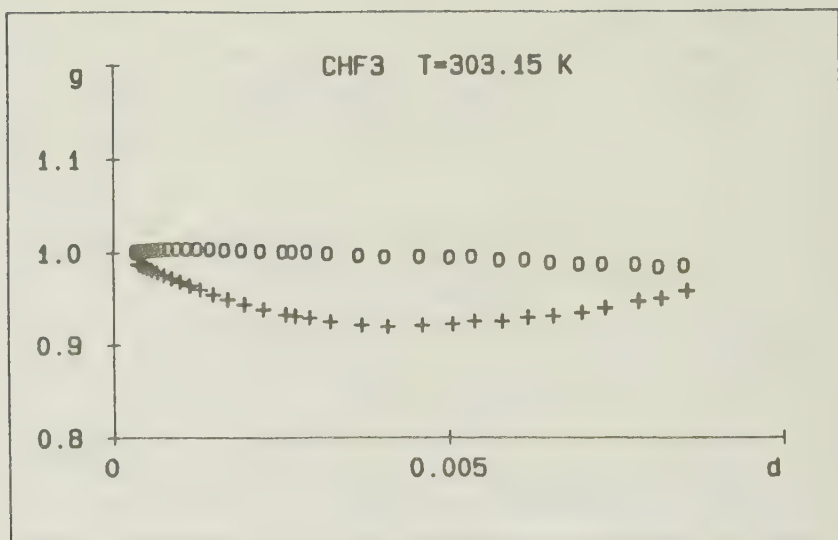


Abb. 2.4.1-4: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Trifluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm³]
 (+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie

Der modifizierte Onsager-Korrelationsfaktor zeigt die gleiche Abhängigkeit von der Dichte wie der Onsager-Korrelationsfaktor für eine sphärische Molekülform. Durch die Korrektur der ursprünglichen Theorie, bei der mit einem klassischen Ansatz die anisotropen Anteile zum lokalen elektrischen Feld und zum Reaktionsfeld ermittelt werden, werden für Trifluormethan die Beiträge nicht erfaßt, die die Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominieren.

Der modifizierte HNCA-Korrelationsfaktor stimmt bei kleinen Dichten mit dem ursprünglichen für eine sphärische Molekülform überein. Erst bei höheren Dichten nimmt er in geringem Umfang ab.

Ob die Änderung der Dichteabhängigkeit als Abnahme von intermolekularen Korrelationen zu deuten ist oder durch unzulässige theoretische Annahmen bedingt ist, z.B. bezüglich des Anisotropiefaktors und/oder des Reaktionsfeldfaktors für kugelförmige Teilchen, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Die Werte der korrigierten Korrelationsfaktoren, die für andere Temperaturen bzw. einem größeren Dichtebereich berechnet werden, sind in den Abbildungen 2.4.1-5 und 2.4.1-6 dargestellt. Sie bestätigen die zuvor geschilderten Resultate. Auch die modifizierten Korrelationsfaktoren zeigen keine signifikante Temperaturabhängigkeit.

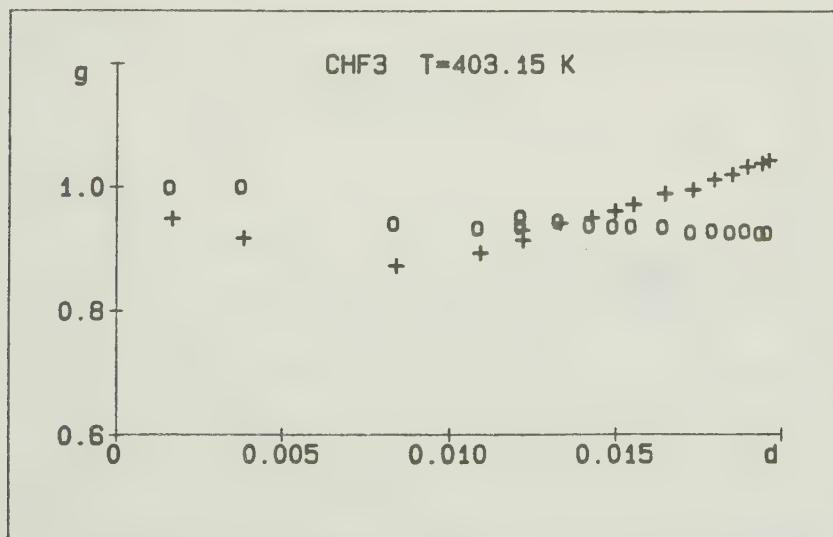


Abb. 2.4.1-5: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Trifluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm³] (experimentelle Daten aus /3/)

(+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie)

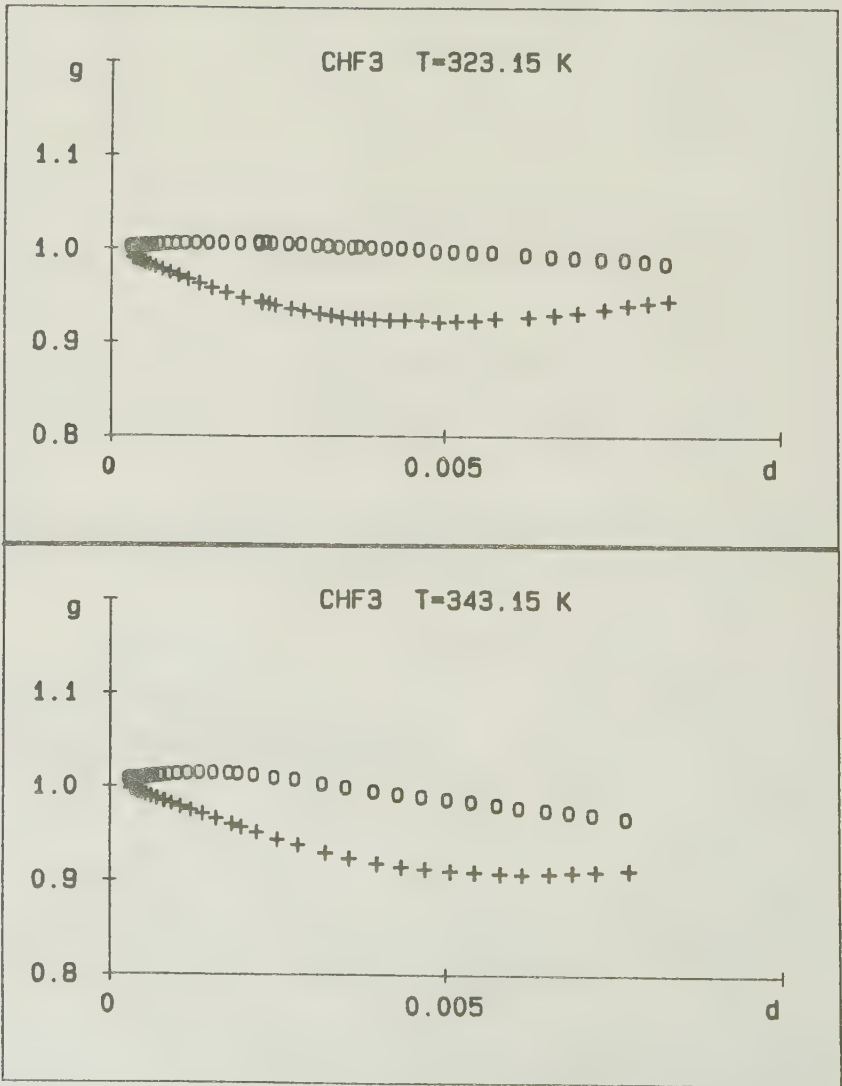


Abb. 2.4.1-6: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Trifluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm^3]
(+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie

2.4.2 Chlortrifluormethan

Während die thermodynamischen Eigenschaften von Chlortrifluormethan weitgehend mit den Eigenschaften von Trifluormethan übereinstimmen, weichen die dielektrischen Eigenschaften bei höheren Dichten deutlich voneinander ab.

Aus den experimentell bestimmten Permittivitäten und Dichten von Chlortrifluormethan sind mit den gleichen Auswertungsverfahren wie für Trifluormethan die Korrelationsfaktoren für die reine Substanz berechnet worden. Für die Auswertung werden die in Kapitel 2.3.2 bestimmten Werte für das Dipolmoment $\mu = 0.50$ D und die Polarisierbarkeit $\alpha = 3.44$ cm³/mol sowie $\sigma = 5.40 \cdot 10^{-10}$ m /65/ verwendet.

Die Korrelationsfaktoren g , die man für eine sphärische Molekülform nach der Debye-Theorie, der Onsager-Theorie und der Approximation zum Hypernetted-Chain-Theorie (HNCA) für die Temperatur 323 K erhält, sind in der Abbildung 2.4.2-1 in Abhängigkeit von der molaren Dichte d dargestellt.

Alle dargestellten Korrelationsfaktoren gehen für kleine Dichten gegen den erwarteten Grenzwert 1, da mit kleineren Dichten bzw. zunehmenden Abständen die verschiedenen Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkung abnehmen. Die Korrelationsfaktoren unterscheiden sich im Unterschied zu Trifluormethan nur geringfügig in der Abhängigkeit von der Dichte.

Der Korrelationsfaktor, der nach der Debye-Theorie ermittelt wird, entspricht in der Dichteabhängigkeit

weitgehend der in Kapitel 2.3.2 dargestellten Abhängigkeit der Clausius-Mossotti-Funktion. Nach einer deutlichen Zunahme bei kleinen Dichten wird für große Dichten ein weitgehend unabhängiger Verlauf beobachtet.

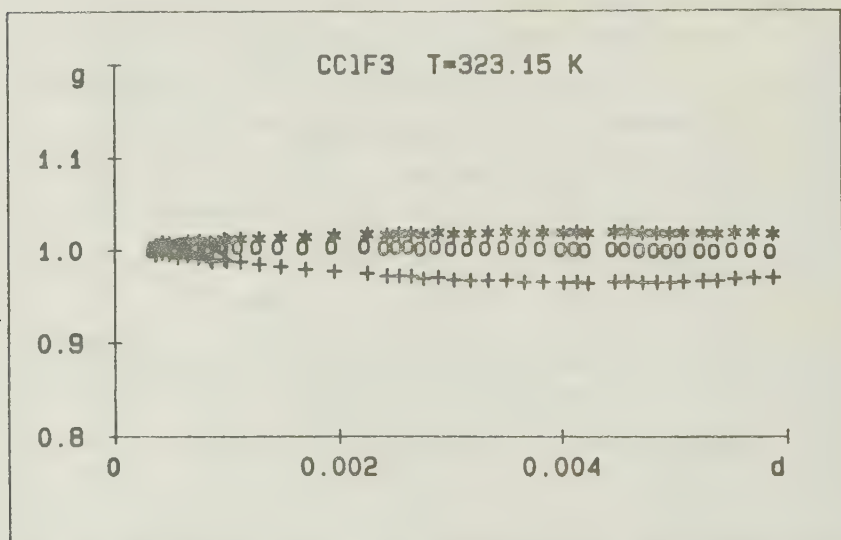


Abb. 2.4.2-1: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Chlortrifluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm³] (*) Debye-Theorie, (+) Onsager Theorie, (o) HNCA-Theorie

Diese Dichteabhängigkeit bestätigt die Erklärung, die für die Werte des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten gegeben worden ist. Die aufgrund der Molekülform erwarteten Beiträge einer antiparallelen Dipol-Dipol-Orientierungskorrelation werden durch das Reaktionsfeld und den 2. dielektrischen Virialkoeffizienten für Kugeln überkompensiert.

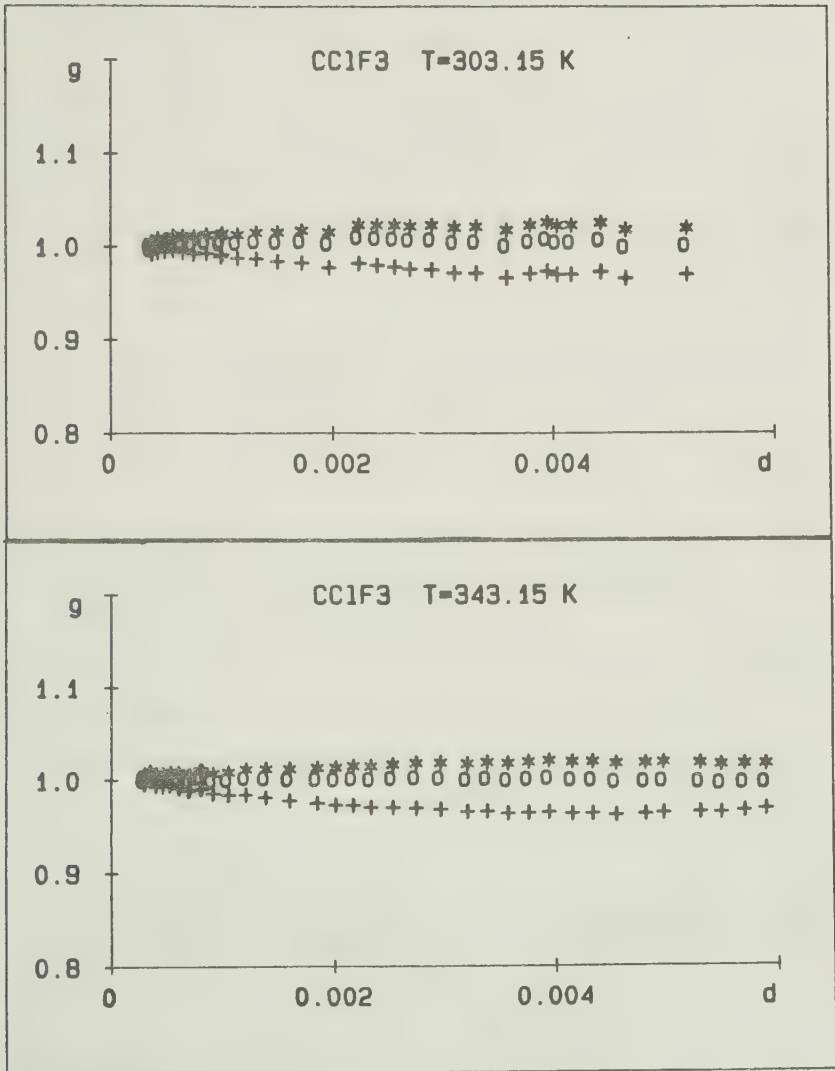


Abb. 2.4.2-2: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Chlortrifluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm^3] (*) Debye-Theorie, (+) Onsager-Theorie, (o) HNCA-Theorie

Die Werte der Korrelationsfaktoren, die nach der Onsager-Theorie bestimmt werden, sind alle kleiner als 1.

Der nach der HNCA-Theorie bestimmte Korrelationsfaktor zeigt nur eine geringfügige Dichteabhängigkeit. Aus den Werten kann auf eine geringe Dipol-Dipol-Orientierung geschlossen werden, wobei eine parallele Anordnung bevorzugt wird.

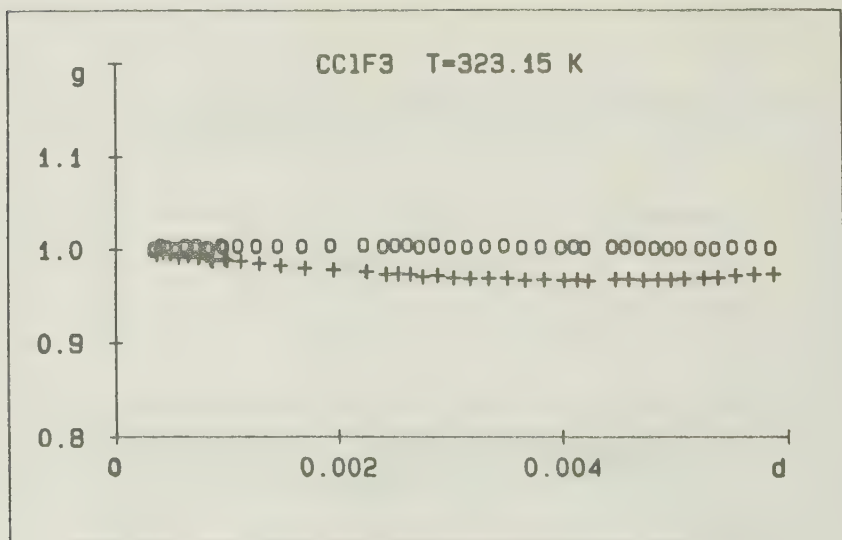


Abb. 2.4.2-3: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Chlortrifluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm³] (+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie

Die für die Temperatur 323 K geschilderten Resultate werden durch die für andere Temperaturen ermittelten bestätigt, wie die in der Abbildung 2.4.2-2 dargestellten

Korrelationsfaktoren zeigen. In dem untersuchten Temperaturbereich ist kein eindeutiger Einfluß der Temperatur auf die Korrelationsfaktoren zu erkennen.

Die Korrelationsfaktoren für Chlortrifluormethan, die man nach der für die anisotropen Form korrigierten Onsager-Theorie (Onsager-Ellipsoid) und HNCA-Theorie (HNCA-Ellipsoid) erhält, sind in der Abbildung 2.4.2-3 für die Temperatur 303.15 K dargestellt. Die Auswertung erfolgt mit dem Formfaktor $S = -0.035$ ($r = 1.05$).

Der modifizierte Onsager-Korrelationsfaktor zeigt die gleiche Abhängigkeit von der Dichte wie der Onsager-Korrelationsfaktor für eine sphärische Molekülform. Durch die Korrektur werden nur die absoluten Werte des Korrelationsfaktors vergrößert. Der modifizierte HNCA-Korrelationsfaktor stimmt im gesamten Dichtebereich mit dem ursprünglichen, unter Annahme einer sphärischen Molekülform abgeleiteten, überein. Auch bei den höchsten untersuchten Dichten ist keine Beeinflussung durch die Dichte zu erkennen.

Die Werte der korrigierten Korrelationsfaktoren, die für andere Isothermen berechnet worden sind, sind in der Abbildungen 2.4.2-4 dargestellt.

Die Dichteabhängigkeit der Korrelationsfaktoren entspricht bei diesen Temperaturen weitgehend der zuvor für 323 K geschilderten. Die für die anisotropen Anteile korrigierten Korrelationsfaktoren zeigen keine Temperaturabhängigkeit.

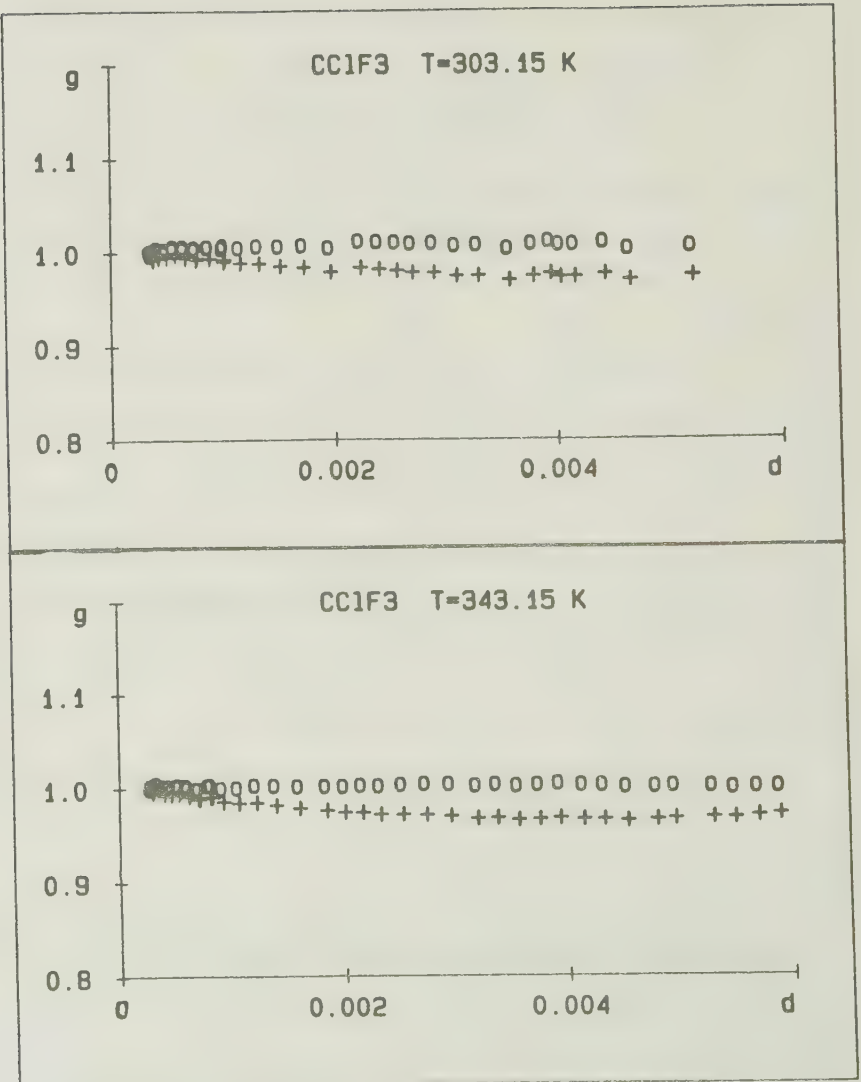


Abb. 2.4.2-4: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Chlortrifluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm^3]
(+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie

Der Vergleich zwischen den mit verschiedenen Korrelationsfaktoren für Trifluormethan und Chlortrifluormethan bestimmten Werte zeigt, daß auch für Chlortrifluormethan nur mit der HNCA-Theorie die dielektrischen Eigenschaften beschrieben werden können, ohne weitergehende Annahmen machen zu müssen.

Im Gegensatz zu Trifluormethan kann aus den Unterschieden zwischen den Dichteabhängigkeiten der Korrelationsfaktoren von Chlortrifluormethan nicht eindeutig auf den Einfluß der verschiedenen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge geschlossen werden. Aufgrund des kleinen Dipolmoments unterscheiden sich die Beiträge der verschiedenen Anteile nur geringfügig.

2.4.3 Fluormethan

Um die für Trifluormethan und Chlortrifluormethan erzielten Ergebnisse mit einer Substanz zu vergleichen, die sich von ihnen bei einer ähnlichen Molekülgröße durch die Molekülform und das Dipolmoment unterscheiden, ist Fluormethan ausgewählt worden.

Die leicht prolate Molekülform und der Wert des Dipolmoments von Fluormethan lassen eine antiparallele Dipol-Dipol-Orientierungskorrelation und einen negativen 2. dielektrischen Virialkoeffizienten erwarten, deren Umfang der

Dipol-Dipol-Orientierung von Trifluormethan entsprechen sollte.

Aus den von David et al. /66/ für 348 K angegebenen Werten für die Permittivität und Dichte von Fluormethan werden die Korrelationsfaktoren berechnet, die für reine Substanzen mit verschiedenen theoretischen Ansätzen abgeleitet worden sind. Für die Auswertung sind die Werte für das Dipolmoment $\mu = 1.851$ D und die Polarisierbarkeit $\alpha = 1.789$ cm³/mol aus /64/, sowie $\sigma = 4.75 \cdot 10^{-10}$ m /21/ entnommen worden.

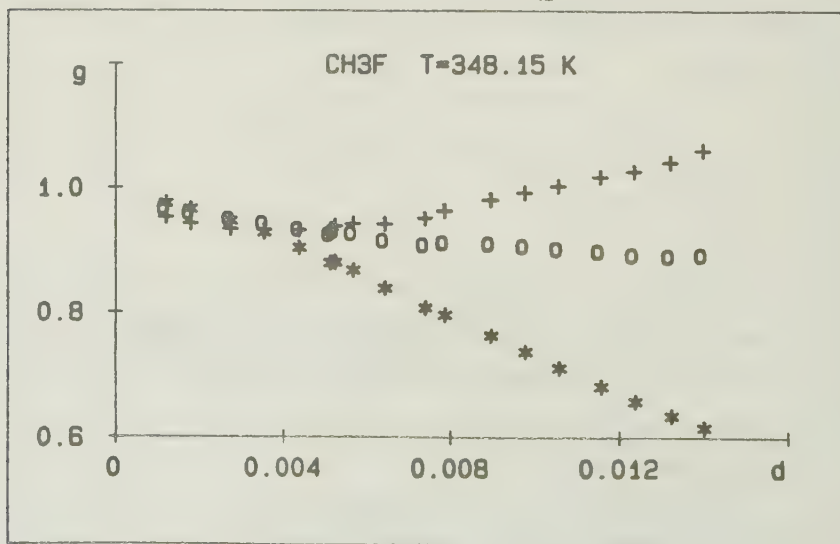


Abb. 2.4.3-1: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Fluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm³]
 (*) Debye-Theorie, (+) Onsager-Theorie, (o) HNCA-Theorie

In der Abbildung 2.4.3-1 sind die Korrelationsfaktoren in Abhängigkeit von der Dichte dargestellt, die man ausgehend von einer kugelförmigen Molekülgestalt nach der Debye-, der Onsager-Theorie und der Approximation zur Hypernetted-Chain-Theorie erhält.

Für kleine Dichten stimmen die dargestellten Korrelationsfaktoren weitgehend überein und gehen wie erwartet im Grenzfall gegen den Wert 1. Sie unterscheiden sich deutlich bei größeren Dichten in ihrem relativen Verlauf.

Der nach der Debye-Theorie ermittelte Korrelationsfaktor zeigt die erwartete Abhängigkeit von der Dichte: die negative Anfangssteigung und die kontinuierliche Abnahme bei höheren Dichten.

Die Dichteabhängigkeit des Korrelationsfaktors, der nach der Onsager-Theorie bestimmt wird, weicht bei mittleren und großen Dichten deutlich von der des Debye-Korrelationsfaktors ab. Ab Dichten von ca. 0.004 mol/cm^3 steigt der Onsager-Korrelationsfaktor an, woraus im Widerspruch zum erwarteten Verhalten auf eine erhebliche Dipol-Dipol-Orientierungskorrelation bei abnehmenden intermolekularen Abständen zu schließen wäre.

Der nach der HNCA-Theorie bestimmte Korrelationsfaktor zeigt nur eine kleine Dichteabhängigkeit. Die im gesamten Dichtebereich zu erkennende kontinuierliche Abnahme belegt eine Zunahme der antiparallelen intermolekularen Orientierung.

Die für die Formabweichungen von einer kugelförmigen Gestalt korrigierten Korrelationsfaktoren, die man aus der Onsager- und der HNCA-Theorie ableitet, sind in der Abbildung 2.4.3-2 dargestellt. Für deren Berechnung ist der Formfaktor $S = -0.095$ ($\tau = 1.1$) verwendet worden.

Während der korrigierte Onsager-Korrelationsfaktor die gleiche Abhängigkeit von der Dichte zeigt wie der ursprüngliche Korrelationsfaktor, wobei aber ein noch größerer Anstieg bei höheren Dichten erfolgt, zeigt der korrigierte HNCA-Korrelationsfaktor nahezu keine Dichteabhängigkeit.

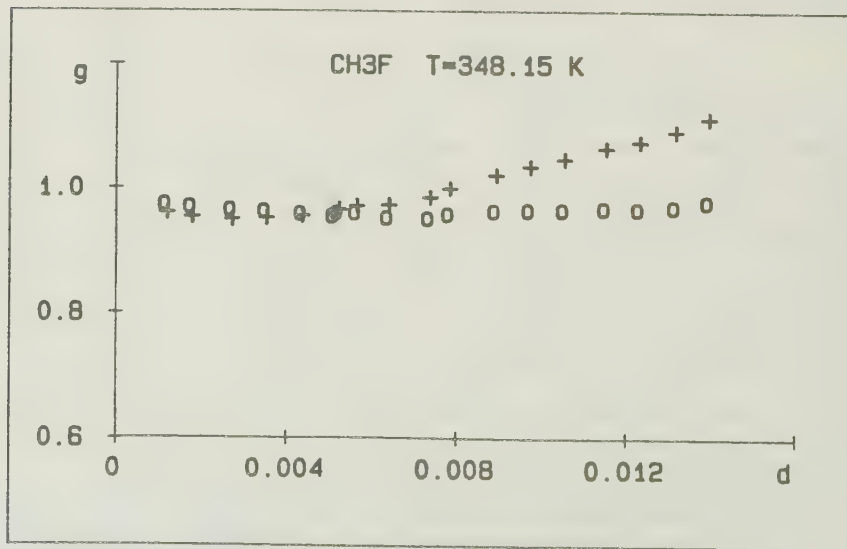


Abb. 2.4.3-2: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Fluormethan als Funktion der Dichte d [mol/cm³]
 (+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie

Wie für Trifluormethan und Chlortrifluormethan in den vorangehenden Kapiteln gezeigt werden konnte, werden auch die dielektrischen Eigenschaften von Fluormethan nur von der HNCA-Theorie so beschrieben, daß die verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungsbeiträge sinnvoll interpretiert werden können. Mit den kurzreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungstermen, die in der HNCA-Theorie explizit für die Zwei- und Drei-Körperwechselwirkung harter, polarer Kugeln ausgewertet worden sind und den für die Formabhängigkeit abgeschätzten Beiträgen werden die wichtigsten intermolekularen Einflußfaktoren für Fluormethan nahezu quantitativ erfaßt.

2.4.4 Acetonitril

Die dielektrischen Eigenschaften von Acetonitril werden durch die ausgeprägte Formanisotropie und den sehr großen Wert des Dipolmoments deutlich beeinflusst.

Die großen negativen Werte des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten ($-6 \cdot 10^5 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$ für $T = 373.6 \text{ K} / 30^\circ$) zeigen ebenso wie die experimentell durch Neutronenstreuung in der reinen Flüssigkeit ermittelte Paarkorrelationsfunktion /67/, daß die prolate Molekülform die intermolekulare Orientierung der molekularen Dipole beeinflusst.

Die von Franck /3/ publizierten Werte der Permittivität von Acetonitril werden zusammen mit den Dichten, die nach der

in /16/ angegebenen Methode aus den p,V,T-Daten abgeschätzt werden, zur Berechnung der Korrelationsfaktoren benutzt. Die Auswertung erfolgt mit dem Dipolmoment $\mu = 3.96 \text{ D/30/}$, der Polarisierbarkeit $\alpha = 3.90 \text{ cm}^3/\text{mol}$, sowie $\sigma = 4.45 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Die zuletzt genannten Größen sind nach den in Kapitel 2.2.2 dargestellten Methoden aus dem Brechungsindex und der Dichte bei Raumtemperatur bestimmt worden.

In der Abbildung 2.4.4-1 sind die Korrelationsfaktoren als Funktion der Dichte dargestellt, die man für die reine Flüssigkeit bei der Temperatur 523.15 K nach dem Debye-, dem

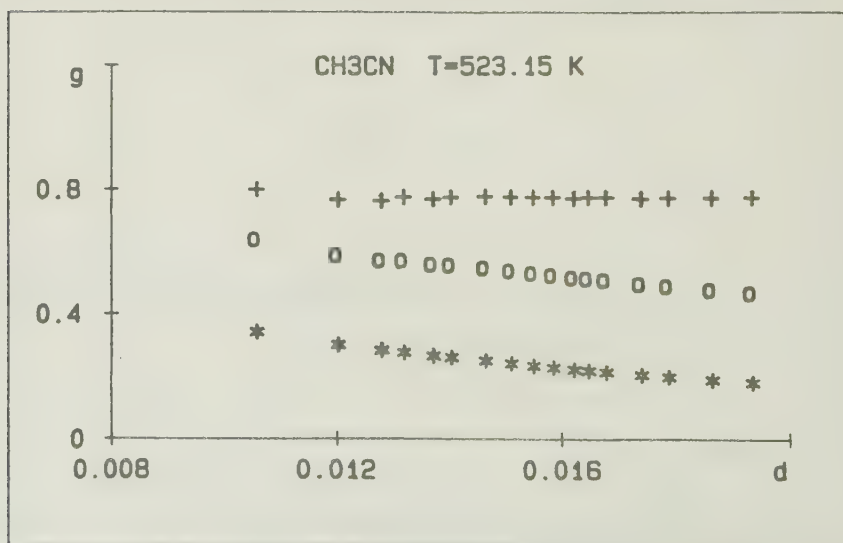


Abb. 2.4.4-1: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Acetonitril als Funktion der Dichte d [mol/cm³]
(*) Debye-Theorie, (+) Onsager-Theorie, (o) HNCA-Theorie

Onsager-Modell und der Approximation zur Hyppernetted-Chain-Theorie (HNCA-Theorie) erhält. In der folgenden Abbildung 2.4.4-2 werden die entsprechenden mit dem Formfaktor $S = -0.172$ ($r = 1.3$) für die Abweichung von einer kugelförmigen Molekülgestalt korrigierten Korrelationsfaktoren wiedergegeben.

Alle Werte der Korrelationsfaktoren sind deutlich kleiner als 1 und bestätigen, daß die Moleküle eine antiparallele Ausrichtung bevorzugen.

Der Vergleich der dargestellten Korrelationsfaktoren verdeutlicht den Einfluß der verschiedenen kurzreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterme. Während die Werte des Debye-Korrelationsfaktors am kleinsten sind, da die Summe aller kurzreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsanteile beitragen, sind die anderen Korrelationsfaktoren größer, da Teile dieser Beiträge ausgewertet worden sind.

Sowohl der Onsager- als auch der HNCA-Korrelationsfaktor wird durch die Berücksichtigung von Termen, die die formabhängigen Beiträge zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung approximieren, nach größeren Werten verschoben. Die für die korrigierten Korrelationsfaktoren erhaltenen Werte zeigen, daß beide theoretische Ansätze nicht alle Beiträge erfassen, die zur intermolekularen Orientierungskorrelation von Acetonitril beitragen.

Um die Unterschiede zwischen den verschiedenen theoretischen Approximationen genauer zu untersuchen, werden zusätzliche Daten bei kleinen Dichten benötigt.

Da für den Niedrigdichtebereich keine experimentellen Werte für die reine Flüssigkeit vorliegen, werden stattdessen die von Arnold et al. /68/ für die binäre Mischung von Acetonitril mit CCl_4 mitgeteilten Resultate ausgewertet.

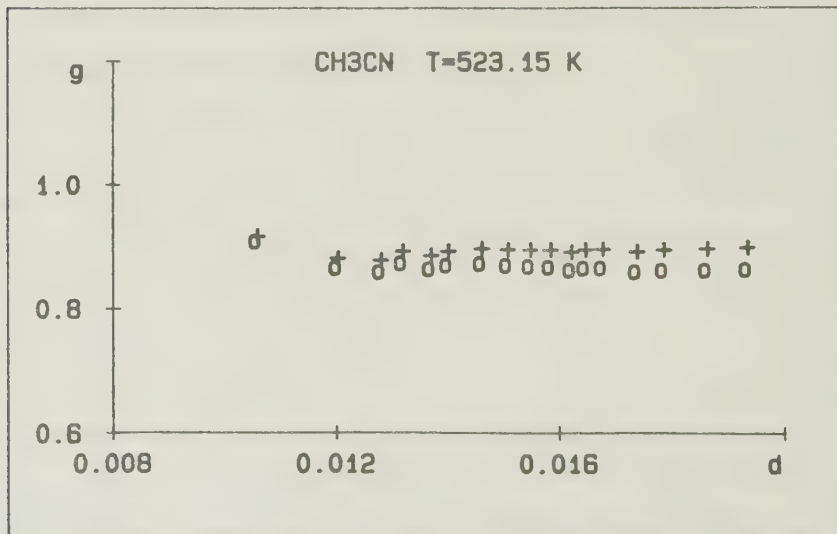


Abb. 2.4.4-2: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Acetonitril als Funktion der Dichte d [mol/cm³]
(+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie

Aus den für 298.15 K bei verschiedenen Konzentrationen von Acetonitril experimentell bestimmten Permittivitäten werden die Korrelationsfaktoren der polaren Komponente mit den in Kapitel 2.2.3 für verschiedene theoretische Ansätze dargestellten Auswertungsgleichungen berechnet. Die zuvor angegebenen molekularen Größen von Acetonitril sind übernommen worden. Die für die Auswertung benötigten

molekularen Größen der unpolaren Komponente ($\alpha = 6.74 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\sigma = 4.44 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) werden aus der Permittivität und der Dichte des reinen Lösungsmittels ermittelt.

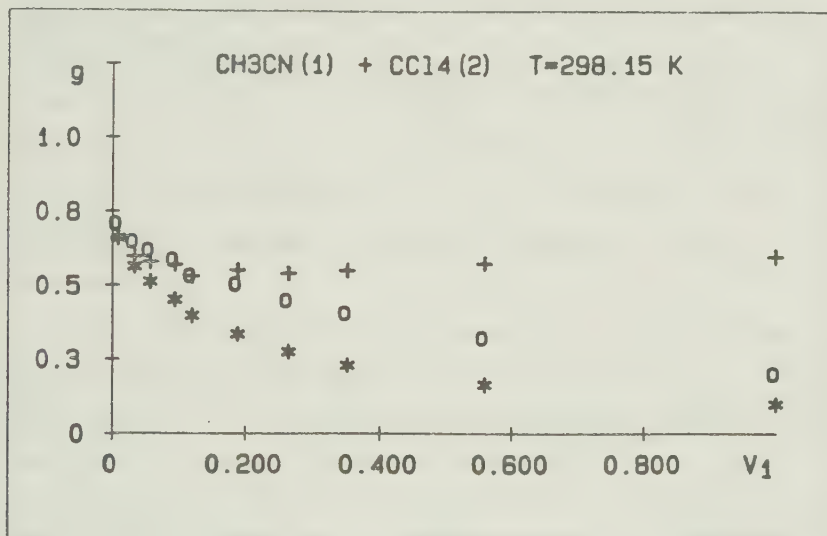


Abb. 2.4.4-3: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Acetonitril(1)+CCl₄(2) als Funktion des Volumenbruchs v_1 . (*) Debye-Theorie, (+) Onsager-Theorie, (o) HNCA-Theorie

In den Abbildungen 2.4.4-3 und 2.4.4-4 werden die unterschiedlichen Korrelationsfaktoren in Abhängigkeit von der relativen Konzentration von Acetonitril wiedergegeben.

In der Mischung sind alle Werte der Korrelationsfaktoren kleiner als 1, womit wie für die reine polare Flüssigkeit bestätigt wird, daß die polaren Moleküle eine antiparallele Orientierung bevorzugen.

Für die kleinsten untersuchten Acetonitrilkonzentrationen nehmen die Werte der Korrelationsfaktoren zu. Sie gehen im Grenzfall der Konzentration Null unabhängig von dem verwendeten theoretischen Ansatz gegen den gleichen Grenzwert. Durch die Berücksichtigung der nichtkugelförmigen Gestalt werden größere Grenzwerte erhalten, die aber noch deutlich kleiner als 1 sind.

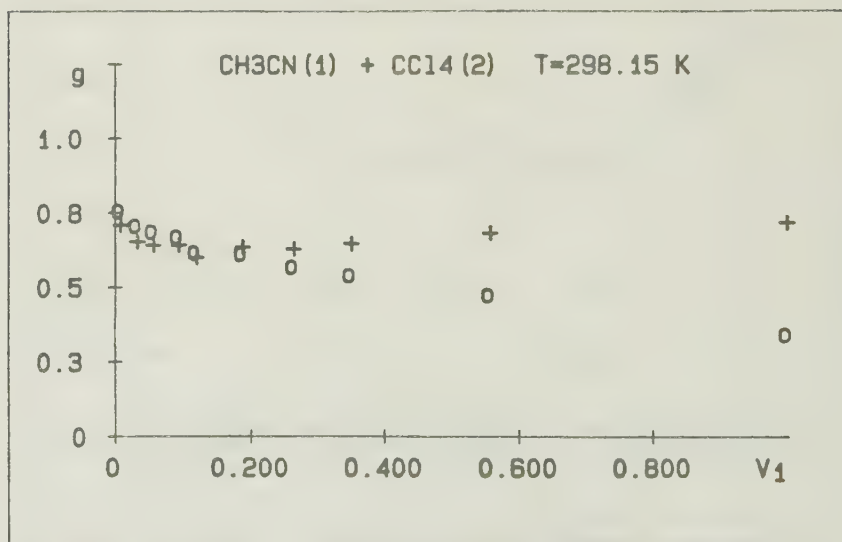


Abb. 2.4.4-4: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Acetonitril(1)+CCl₄(2) als Funktion des Volumenbruchs v_1 (+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie

Der Vergleich der Korrelationsfaktoren über den gesamten Konzentrationsbereich zeigt deutliche Unterschiede der Konzentrationsabhängigkeit. Die nach dem Debye-Modell und der HNCA-Theorie ermittelten Korrelationsfaktoren steigen

kontinuierlich mit zunehmender Konzentration des Lösungsmittels an, da die polaren Moleküle durch die Lösungsmittelmoleküle von einander abgeschirmt und somit die verschiedenen Anteile vermindert werden, die zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung beitragen. Die Unterschiede zwischen den Konzentrationsabhängigkeiten dieser Korrelationsfaktoren entsprechen dem Grad der ausgewerteten kurzreichweitenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungsterme, wie er für die Dichteabhängigkeit in der reinen polaren Flüssigkeit dargestellt worden ist.

Die aus dem Onsager-Modell abgeleiteten Korrelationsfaktoren zeigen bei kleinen Konzentrationen ein Minimum und steigen deutlich mit zunehmender Konzentration der polaren Komponente an. Diese Konzentrationsabhängigkeit entspricht der Abhängigkeit, die für Mischungen von Alkoholen mit unpolaren Lösungsmitteln beobachtet wurde /69/. Für Acetonitril können aber nicht spezifische Wechselwirkungen, wie z. B. Dimerisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen, mit denen u.a. die Ergebnisse für die Alkoholgemische begründet wurden, zur Erklärung herangezogen werden.

2.4.5 Wasser

Unter den polaren Flüssigkeiten nimmt Wasser eine Sonderstellung ein. Die bedeutende Rolle, die Wasser als Lösungs- und Reaktionsmedium hat, stimuliert seit Jahr-

zehnten die experimentelle und theoretische Erforschung der Eigenschaften /70/.

Die Flüssigkeitsstruktur von Wasser wurde sowohl mit verschiedenen experimentellen Methoden, unter anderem durch Röntgen-, Elektronen-, Neutronendiffraktion /71/ und dielektrischen Messungen /72,73/, als auch z.B. durch Moleküldynamik-Simulationsrechnungen /74,75,76/, untersucht. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß durch Wasserstoffbrücken bedingte Assoziationen zwischen den Wassermolekülen die intermolekulare Orientierung in der Flüssigkeit bedingen.

Aus den von Deul /73/ für 673.15 K experimentell bestimmten Permittivitäten und Dichten für reines Wasser und für Mischungen mit Benzol bei einem Druck von 100 MPa sind die Werte der Korrelationsfaktoren berechnet worden, die man mit verschiedenen theoretischen Ansätzen erhält.

Für die Auswertung sind die folgenden Molekülgrößen für Wasser: $\mu = 1.834 \text{ D}$ /70/, $\alpha = 0.943 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\sigma = 3.51 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ und für Benzol: $\alpha = 6.38 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\sigma = 5.71 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ verwendet worden. Die Polarisierbarkeiten sind aus den Werten des Brechungsindex bei Raumtemperatur bzw. der Permittivität für Benzol, die Werte von σ aus den Dichten der reinen Flüssigkeit bei den Untersuchungsbedingungen berechnet worden. mit dem Formfaktor $S = 0.095$ ($\tau = 0.9$) wird die oblate Gestalt der Wassermoleküle berücksichtigt.

In den Abbildungen 2.4.5-1 und 2.4.5-2 sind die Korrelationsfaktoren, die man mit verschiedenen theoretischen

Ansätzen erhält, für Wasser in Abhängigkeit von der Dichte dargestellt.

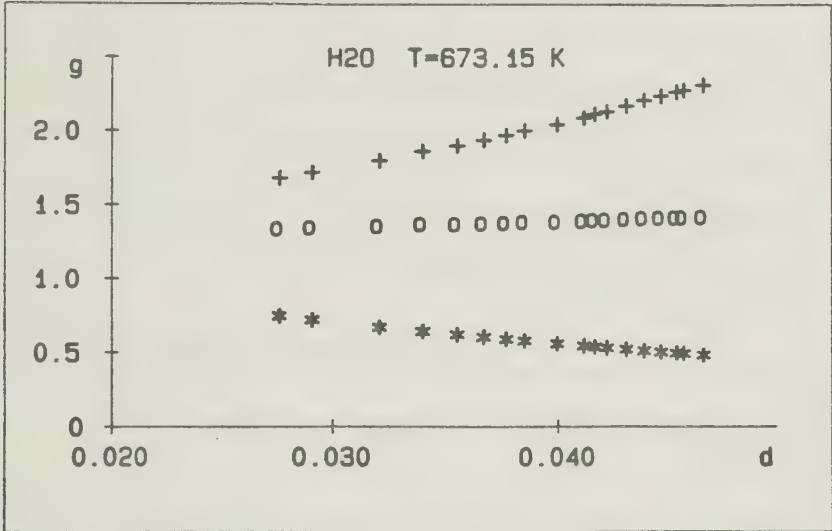


Abb. 2.4.5-1: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Wasser als Funktion der Dichte d [mol/cm³]
(*) Debye-Theorie, (+) Onsager-Theorie, (o) HNCA-Theorie

Die absoluten Werte des Debye-Korrelationsfaktors und dessen Änderung mit der Dichte täuschen eine antiparallele Dipolorientierung vor, da in der Debye-Modell nur die langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge ausgewertet worden sind. Sowohl der Onsager- als auch der NNCA-Korrelationsfaktor zeigen, daß im gesamten untersuchten Dichtebereich eine parallele Dipol-Dipol-Orientierung die zwischenmolekulare Struktur von Wasser kennzeichnet. Die beiden Korrelationsfaktoren unterscheiden sich in dem Maß,

mit dem diese Orientierung mit zunehmender Dichte ansteigt. Aus der Dichteabhängigkeit des Onsager-Korrelationsfaktors wäre auf eine deutliche Änderung der intermolekularen Korrelation zu

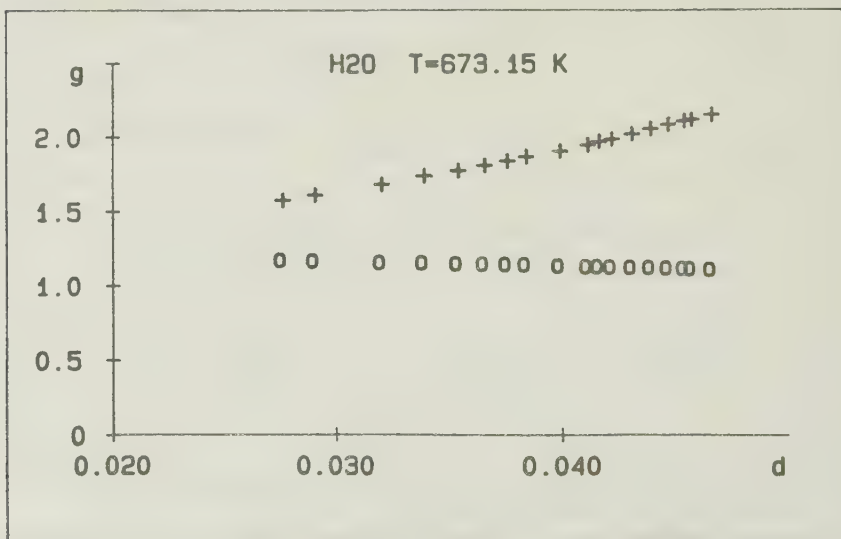


Abb. 2.4.5-2: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Wasser als Funktion der Dichte d [mol/cm^3]
(+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie

schließen. Wogegen die Dichteabhängigkeit des HNCA-Korrelationsfaktors auf eine weitgehend stabile intermolekulare Struktur deutet, die im untersuchten Bereich durch die Dichteänderung nur geringfügig beeinflusst wird.

Der Vergleich mit der Dichteabhängigkeit der Korrelationsfaktoren, in deren theoretischen Ansätzen zusätzlich die formabhängigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsbeiträge berücksich-

sichtigt worden sind, zeigt, daß die Anteile, die die intermolekulare Orientierung in Wasser bestimmen, nicht durch die in den hier angewandten dielektrischen Theorien berücksichtigten Einflußgrößen beschrieben werden können.

Da aus den für die reine Flüssigkeit angegebenen experimentellen Daten nicht das Niedrigdichteverhalten der Korrelationsfaktoren bestimmt werden kann, sind zur Ergänzung die vom gleichen Autor experimentell ermittelten Permittivitäten für die Mischung von Wasser mit Benzol ausgewertet worden.

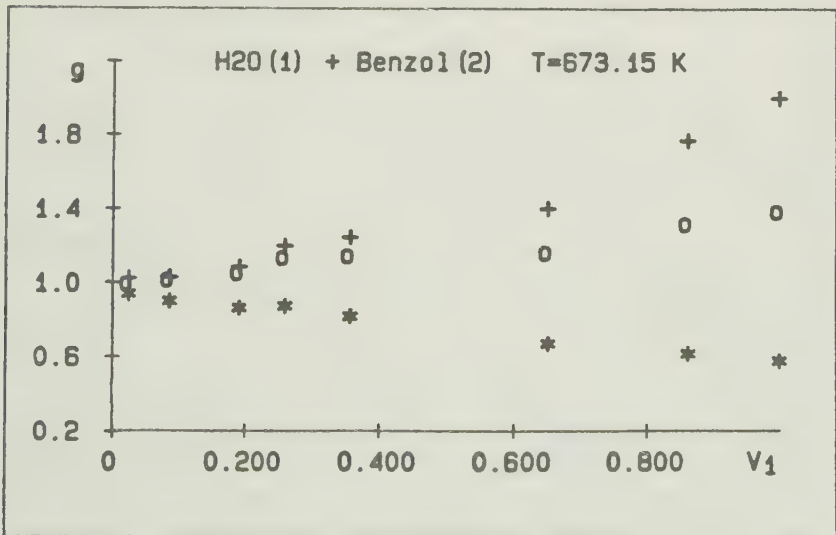


Abb. 2.4.5-3: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von $H_2O(1)+Benzol(2)$ als Funktion des Volumenbruchs v_1
(*) Debye-Theorie, (+) Onsager-Theorie, (o) HNCA-Theorie

In den Abbildungen 2.4.5-3 und 2.4.5-4 werden die Werte der verschiedenen Korrelationsfaktoren als Funktion des Volumenbruchs von Wasser dargestellt.

Alle Korrelationsfaktoren gehen für kleine Konzentrationen gegen den Grenzwert 1, da die Lösungsmittelmoleküle sowohl die Anteile der spezifischen als auch der unspezifischen Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkung der Wassermoleküle und damit die Orientierungskorrelation verringern. Die Konzentrationsabhängigkeit der verschiedenen Korrelationsfaktoren unterschei-

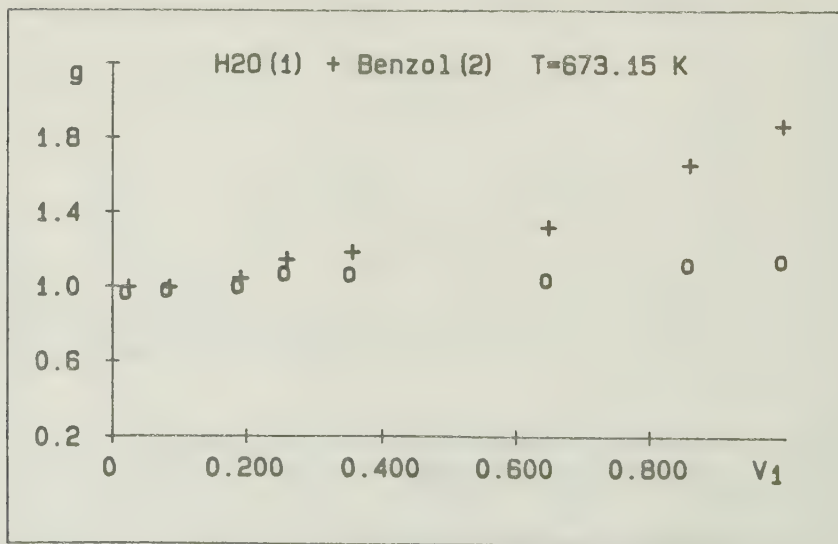


Abb. 2.4.5-4: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von $H_2O(1)+Benzol(2)$ als Funktion des Volumenbruchs v_1 .
(+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie

den sich durch den Umfang der ausgewerteten Dipol-Dipol-Wech-

selwirkungsanteile, wie für die Dichteabhängigkeit von reinem Wasser gezeigt worden ist.

Der Onsager- und der HNCA-Korrelationsfaktor zeigen, daß die parallele Orientierungskorrelation der Wassermoleküle mit steigender Konzentration zunimmt. Im gesamten Konzentrationsbereich sind für beide Korrelationsfaktoren keine Abweichungen von einer unspezifischen Solvatisierung der Wassermoleküle durch die Lösungsmittelmoleküle zu erkennen.

2.4.6 Triethylphosphat

Die organischen Ester und Amide der Phosphorsäure sind aprotische Lösungsmittel, die wegen ihres hervorragenden Lösungsvermögens einen weiten Anwendungsbereich als Lösungs- und Reaktionsmedium gefunden haben /77/.

Aus dieser Substanzgruppe ist Triethylphosphat gewählt worden, um die Frage zu klären, ob vorrangig die oblate Molekülform und der Wert des Dipolmoments die dielektrischen Eigenschaften bestimmen. Oder ob spezifische, intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Phosphorsäureestermolekülen, wie aus der Größe der thermodynamischen Exzessgrößen für binäre Mischungen von Hexamethylphosphorotriamid /78/ und Triethylphosphat /79/ geschlossen wurde, bzw. innere Rotationsfreiheitsgrade, wie quantenmechanische Modellrechnungen zeigten (s.h. Kapitel 3.4.3), dazu beitragen.

Zunächst sollen die Korrelationsfaktoren den für starre Dipolmoleküle benutzten Methoden für binäre Mischungen von Triethylphosphat mit Cyclohexan, CCl_4 und Benzol aus /79/ benutzt werden. Dabei wird für das Dipolmoment von Triethylphosphat der experimentell in verdünnten Cyclohexanlösungen bestimmte Wert $\mu = 2.80 \text{ D}$ /79/ benutzt. Die anderen molekularen Größen sind für Triethylphosphat: $\alpha = 10.74 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\sigma = 6.58 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $S = 0.09$ ($\tau = 0.9$), für Cyclohexan: $\alpha = 6.62 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\sigma = 5.44 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, für CCl_4 : $\alpha = 6.74 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\sigma = 5.44 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ und für Benzol: $\alpha = 6.38 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\sigma = 5.30 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Sie sind aus dem Brechungsindex

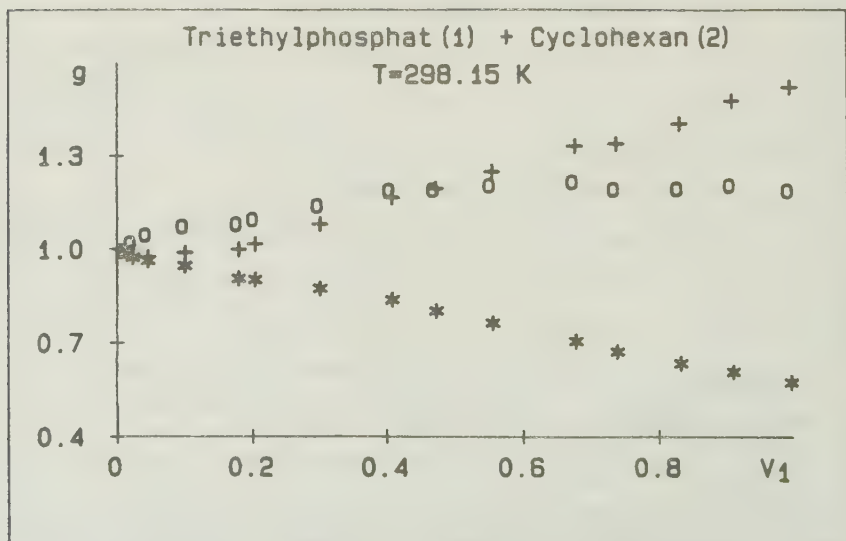


Abb. 2.4.6-1: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Triethylphosphat(1)+Cyclohexan(2) als Funktion des Volumenbruchs v_1
(*) Debye-Theorie, (+) Onsager-Theorie, (o) HNCA-Theorie

bzw. der Permittivität der unpolaren Komponenten und deren Dichte nach den in Kapitel 2.2.3 dargestellten Methoden berechnet worden.

In den Abbildungen 2.4.6-1 und 2.4.6-2 sind die mit verschiedenen theoretischen Ansätzen erhaltenen Korrelationsfaktoren in Abhängigkeit vom Volumenbruch für die Mischung Triethylphosphat(1) + Cyclohexan(2) dargestellt.

Alle Korrelationsfaktoren gehen für kleine Konzentrationen von Triethylphosphat gegen den gleichen

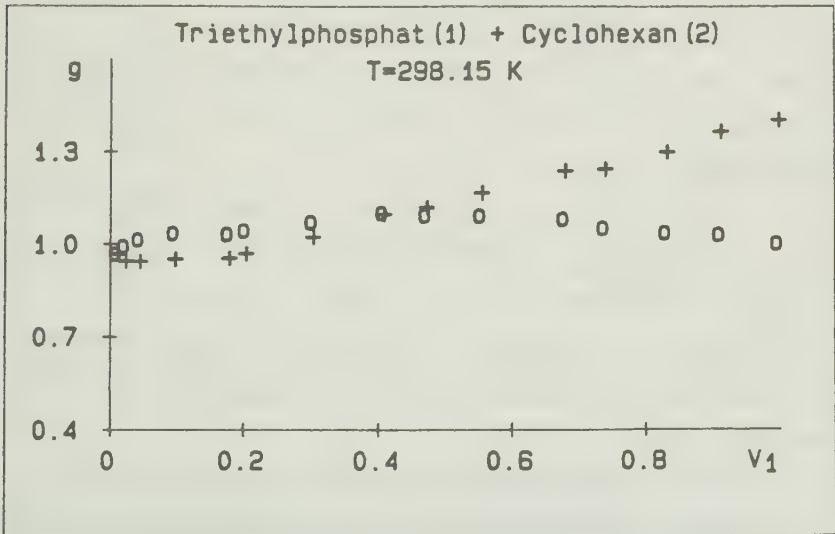


Abb. 2.4.6-2: Darstellung der Korrelationsfaktoren g von Triethylphosphat(1)+Cyclohexan(2) als Funktion des Volumenbruchs v_1 : (+) Onsager-Ellipsoid-Theorie, (o) HNCA-Ellipsoid-Theorie

Grenzwert. Für die reine polare Flüssigkeit werden verschiedene Werte der Korrelationsfaktoren erhalten.

Die Abnahme des Debye-Korrelationsfaktors mit zunehmender Konzentration täuscht eine antiparallele Dipolorientierung vor.

Der Onsager-Korrelationsfaktor hat für kleine Konzentrationen ein Minimum, bevor er mit zunehmender Konzentration von Triethylphosphat ansteigt. Diese Konzentrationsabhängigkeit entspricht der für Acetonitril in CCl_4 für den gleichen Korrelationsfaktor ermittelten. Sie kann ein Hinweis auf spezifische Wechselwirkungen zwischen den Triethylphosphatmolekülen sein, die bei kleinen Konzentrationen eine Inversion der für große Konzentrationen erwarteten und beobachteten parallelen Orientierung der Triethylphosphatmoleküle bewirken.

Der HNCA-Korrelationsfaktor nimmt für Konzentrationen $v_1 \leq 0.4$ stärker zu als der Onsager-Korrelationsfaktor. Für höhere Konzentrationen ist keine Änderung mit der Konzentration zu erkennen. Diese Konzentrationsabhängigkeit kann durch die Eigenassoziation der Triethylphosphatmoleküle bedingt sein.

Werden die von der Molekülform abhängenden Beiträge zum lokalen Feld ausgewertet, so bleibt der Onsager-Korrelationsfaktor weitgehend unbeeinflusst, während der HNCA-Korrelationsfaktor eine kleinere Zunahme über den gesamten Konzentrationsbereich zeigt.

In der Abbildung 2.4.6-3 sind die nach dem Debye-Modell ermittelten Korrelationsfaktoren für die verschiedenen Mischungen von Triethylphosphat mit unpolaren Lösungsmitteln dargestellt.

Der Debye-Korrelationsfaktor zeigt für $v_1 \leq 0.4$ eine signifikante Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Die gleichen Unterschiede haben die Dipolmomentwerte von Triethylphosphat, die aus der in verdünnten Lösungen bestimmten Konzentrationsabhängigkeit der Permittivität berechnet worden sind /79/. Die auch als positiver Lösungsmittелеffekt bezeichnete

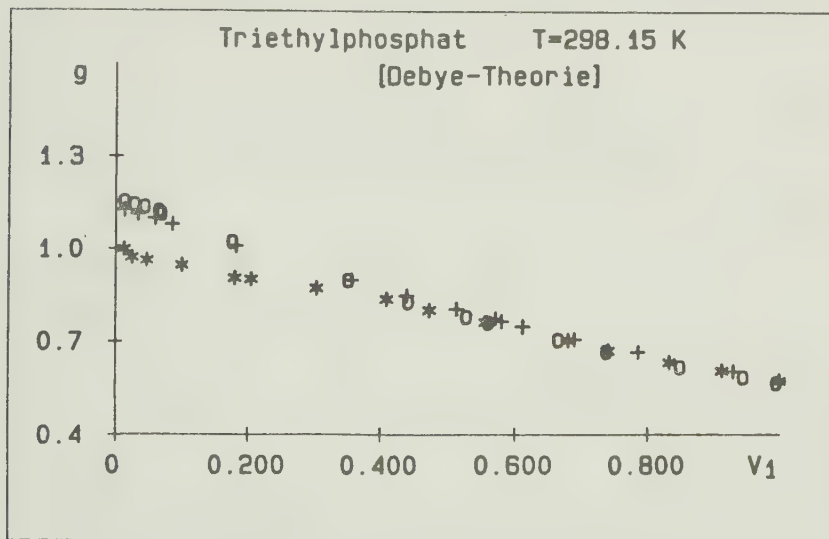


Abb. 2.4.6-3: Darstellung des Korrelationsfaktors g (Debye-Theorie) als Funktion des Volumenbruchs v_1 für Triethylphosphat + Cyclohexan(*); CCl₄(+); Benzol(o)

Zunahme des scheinbaren Dipolmoments in Benzol und CCl₄.

deutet auf stärkere spezifische Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen und diesen Lösungsmittelmolekülen hin.

Die in der Abbildung 2.4.6-4 dargestellten Onsager-Korrelationsfaktoren zeigen im Grenzfall kleiner Konzentrationen den gleichen Lösungsmittelleffekt wie der Debye-Korrelationsfaktor. Der positive Wert der Onsager-Korrelationsfaktoren, der mit der Konzentration für alle Mischungen ansteigt, läßt vermuten, daß eine parallele Orientierung der gelösten Moleküle im gesamten Konzentrationsbereich dominiert und mit steigender Konzentration von Triethylphosphat zunimmt bis sie für die reine polare Flüssigkeit den maximalen Wert erreicht.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Korrelationsfaktoren ist in Cyclohexan größer als in Benzol oder CCl_4 , was auf spezifische Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den gelösten Molekülen hindeutet, die der Orientierungskorrelation entgegenwirken.

Auch die in der Abbildung 2.4.6-5 dargestellten HNCA-Korrelationsfaktoren bestätigen den Trend, daß Triethylphosphat in der reinen Flüssigkeit eine bezüglich des Dipolmomentvektors parallele Anordnung bevorzugt.

Bei der bisherigen Analyse ist davon ausgegangen worden, daß das permanente Dipolmoment, unabhängig vom Lösungsmittel oder der Konzentration, dem in Cyclohexan bestimmten Wert hat. Quantenchemische Rechenverfahren zeigen aber, daß Triethylphosphat zwei stabile Konformationen hat. Die Konformere

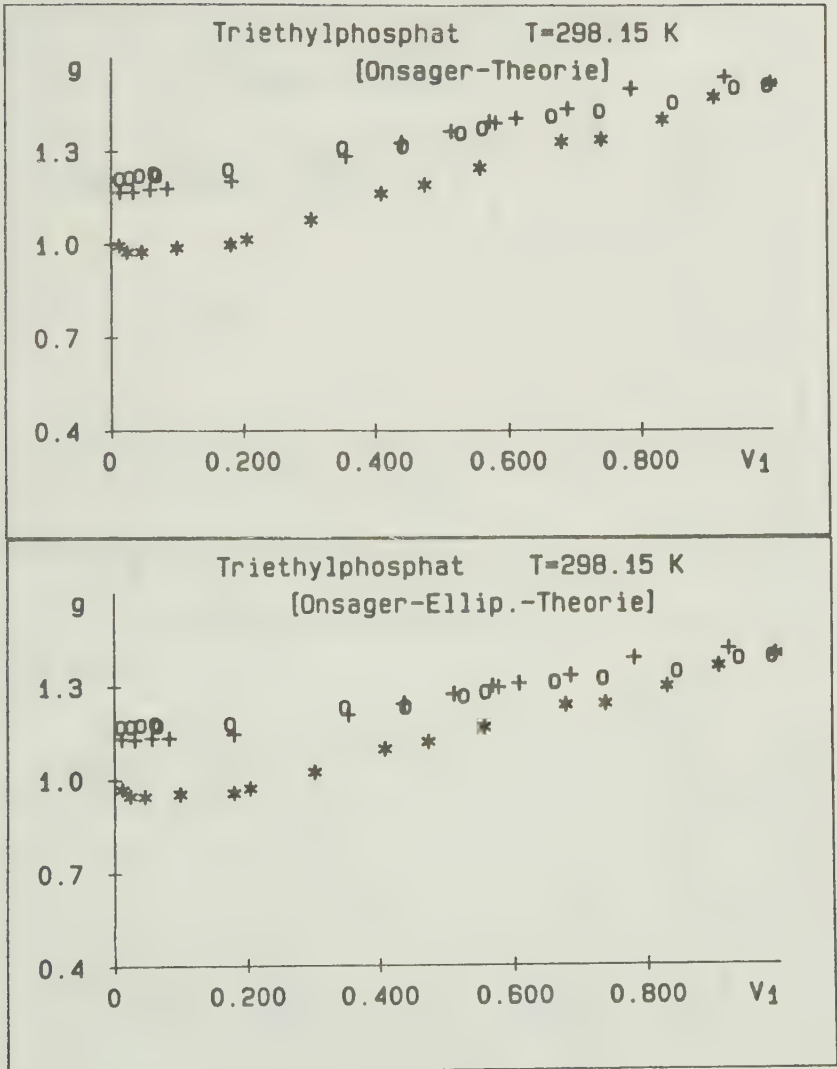


Abb. 2.4.6-4: Darstellung des Korrelationsfaktors g (Onsager-Theorie) als Funktion des Volumenbruchs v_1 für Triethylphosphat + Cyclohexan(*); CCl₄(+); Benzol(o)

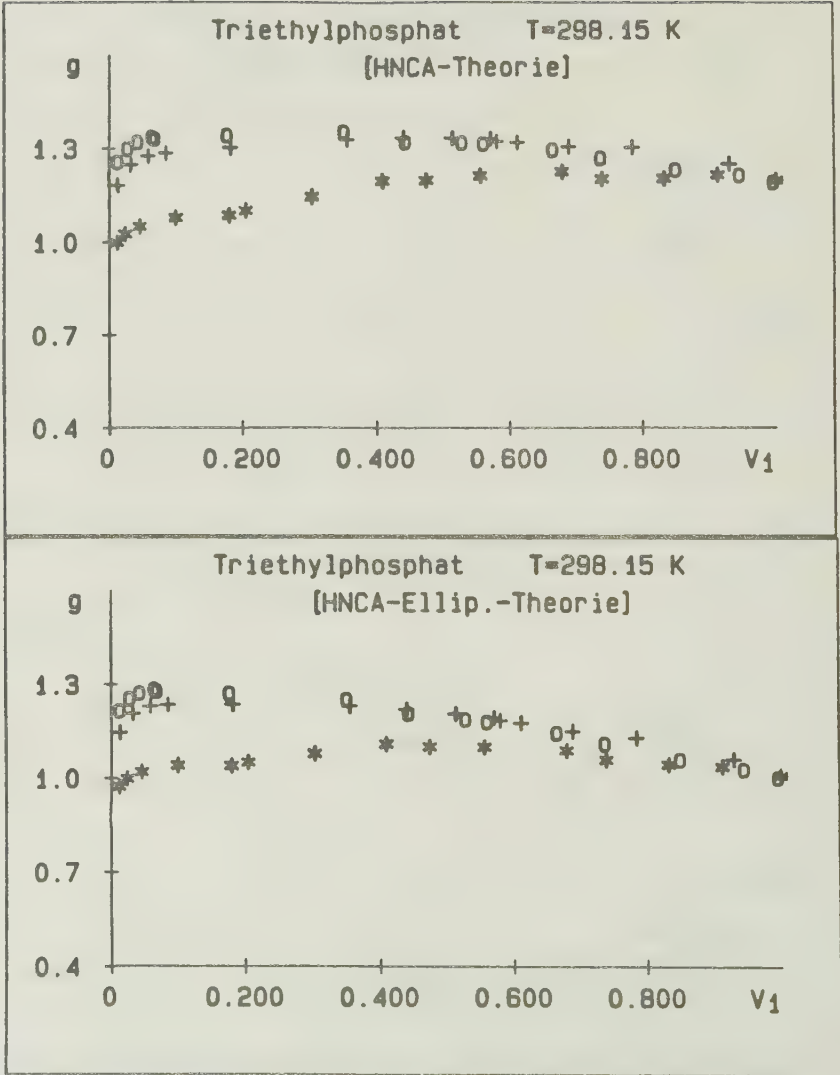


Abb. 2.4.6-5: Darstellung des Korrelationsfaktors g (HNCA-Theorie) als Funktion des Volumenbruchs v_1 für Triethylphosphat + Cyclohexan(*); CCl₄(+); Benzol(o)

unterscheiden sich durch die relative Orientierung der Phosphoryl- und Ethoxygruppen. Sie haben deutlich voneinander abweichende Dipolmomentwerte. Im Kapitel 4.6.2 wird der Einfluß des Konformerengleichgewichts auf die dielektrischen Eigenschaften untersucht.

2.5 Zusammenfassung

Um die Vorhersagen verschiedener theoretischer Ansätze mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, wurden die dielektrischen Eigenschaften der polaren Verbindungen Trifluormethan, Chlortrifluormethan, Fluormethan, Acetonitril, Wasser und Triethylphosphat untersucht, die sich u.a. durch die Molekülform und den Wert des Dipolmoments unterscheiden.

Die für Trifluormethan und Chlortrifluormethan ermittelten Virialkoeffizienten und dielektrischen Virialkoeffizienten stimmen ebenso wie die aus der Temperaturabhängigkeit des 1. dielektrischen Virialkoeffizienten berechneten Dipolmomente und Polarisierbarkeiten mit den Literaturwerten überein.

Die positiven Werte des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten von Trifluormethan bestätigen die aufgrund der oblaten Molekülform erwartete parallele Orientierung

benachbarter Moleküle. Die positiven Werte des 2. dielektrischen Virialkoeffizienten von Chlortrifluormethan zeigen, daß das Reaktionsfeld und die Beiträge des 2. Virialkoeffizienten von Kugeln die Orientierungsbeiträge ausgleichen, die für die prolata Molekülform von Chlortrifluormethan einen negativen Wert erwarten lassen.

Der Verlauf der Clausius-Mossotti-Funktion von Trifluormethan hat unabhängig von der Temperatur bei mittleren Dichten ein Maximum, dessen Existenz statistisch-mechanische Theorien vorhersagen.

Ein detaillierter Vergleich zwischen den theoretischen Ansätzen, die auf dem Debye- und dem Onsager-Modell beruhen, und dem Ansatz, der als Approximation zur Hypernetted-Chain-Theorie (HNCA) die Ergebnisse moderner Flüssigkeitstheorien berücksichtigt, erfolgte mit den Korrelationsfaktoren, die die Korrelationsbeiträge repräsentieren, die in dem jeweiligen Modell nicht erfaßt werden.

Mit dem Debye-Modell können die dielektrischen Eigenschaften nur für kleine Dichten der reinen polaren Substanz oder bei kleinen Konzentrationen in einer Mischung mit unpolaren Partnern gut beschrieben werden, da in diesem theoretischen Ansatz alle kurzreichweitigen Wechselwirkungsbeiträge vernachlässigt werden.

Sowohl das Onsager-Modell als die korrigierte Version, die die nicht sphärische Molekülform berücksichtigt, zeigen im Niedrigdichtelimit Diskrepanzen, die u.a. aufgrund der

Onsager-Approximation des Moleküldurchmessers zu erwarten sind.

Die Korrelationsfaktoren, die mit dem HNCA-Modell bestimmt wurden, beschreiben die dielektrischen Eigenschaften der halogenierten Methanderivate über den gesamten untersuchten Dichtebereich gut. Für diese Substanzen werden die wesentlichen Beiträge zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch die explizite Auswertung der Nächstnachbarwechselwirkungen in dem Referenzsystem der harten polaren Kugeln erfaßt,

Wie die Onsager- so können auch die HNCA-Korrelationsfaktoren im gesamten Dichte bzw. Konzentrationsbereich für Acetonitril durch eine antiparallele und für Wasser und Triethylphosphat durch eine parallele Anordnung benachbarter Dipole erklärt werden. Die mit beiden Ansätzen für Wasser und Triethylphosphat erhaltenen Korrelationsfaktoren unterscheiden sich in dem Maß, in dem die intermolekulare Orientierungskorrelation mit zunehmender Dichte oder Konzentration ansteigt. Die Änderung der Onsager-Korrelationsfaktoren weisen auf eine deutlichere Zunahme der Korrelation hin.

Alle Auswertungsmodelle zeigen, daß die Triethylphosphatmoleküle sowohl durch spezifische Wechselwirkungen mit polaren Nachbarmolekülen, als auch durch substanzspezifische Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen beeinflusst werden. Der Einfluß, den verschiedene stabile Konformationen

von Triethylphosphat auf die dielektrischen Eigenschaften ausüben, wird im folgenden untersucht werden.

Werden die aus den verschiedenen theoretischen Ansätzen abgeleiteten Korrelationsfaktoren verglichen, so zeigen die Werte der HNCA-Korrelationsfaktoren für die Mehrzahl der hier untersuchten Verbindungen die geringsten Unterschiede zwischen der reinen polaren Substanz bei hohen Dichten einerseits und den Grenzwerten bei kleinen Dichten bzw. kleinen Konzentrationen andererseits. Zur Ermittlung des Dipolmomentwertes aus den experimentell bestimmten dielektrischen Größen sind Auswertungsverfahren zu empfehlen, die auf dem HNCA-Ansatz beruhen.

3 Quantenchemische Modellrechnungen

3.1 Einleitung

Quantenchemische Modellrechnungen werden in der Chemie eingesetzt, um einerseits experimentelle Ergebnisse zu korrelieren und zu interpretieren und, um andererseits physikalische und chemische Eigenschaften von einzelnen Molekülen bzw. Molekülsystemen vorherzusagen. Je nach Fragestellung kann heute eine breite Palette von Rechenprogrammen eingesetzt werden.

Auf die beiden wichtigsten LCAO-MO-Methoden, semiempirische und ab-initio-Verfahren, wird zuerst näher eingegangen.

Verschiedene quantenchemische Rechenmethoden werden eingesetzt, um die molekularen Kenndaten von Trifluormethan und Chlortrifluormethan zu berechnen, deren thermodynamische und dielektrische Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmt worden sind.

Zum einen soll für diese starren Moleküle ein Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und den theoretisch berechneten Größen gegeben werden. Zum anderen sollen die stabilen Konformationen, deren relative Stabilitäten und Dipolmomente, von Dialkylcarbonaten und Trialkylphosphaten bestimmt werden.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollen mit einem Gleichgewichtsmodell die experimentell ermittelten dielek-

trischen Eigenschaften, wie z.B. die Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments, dieser Substanzklassen interpretiert werden.

Die Rechnungen sind auf einem Großrechner der Firma Siemens Typ 7.881 mit den semiempirischen Verfahren MINDO/3 und MNDO aus dem MOPAC-Programmpaket /80/ mit den vorgegebenen Parametern und mit dem ab-initio-Programm GAUSSIAN 80 /81/ mit verschiedenen Basissätzen durchgeführt worden.

3.2 Methoden quantenchemischer Rechnungen

Sowohl die semiempirischen /27/ als auch die ab-initio-Verfahren /28,82/ basieren darauf, daß ein Molekül als eine Anzahl positiv geladener, ruhender Atomkerne angenommen wird, in deren stationärem elektrostatischen Potentialfeld sich die Elektronen bewegen. Die Separation der Kern- und Elektronenbewegungen, die die Berechnung erheblich vereinfacht, da die Eigenschaften eines Moleküls dann allein durch die Elektronenzustandsfunktion bestimmt ist, wird als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet.

Die resultierende Mehrelektronenfunktion kann in der Orbital-Näherung mit aus Einelektronenfunktionen aufgebauten Slater-Determinanten beschrieben werden. Für Moleküle werden in der Regel nach dem LCAO-MO-Ansatz für die Mehrzentren-Einelektronenfunktionen, auch als Molekülorbitale (MO) bezeichnet, Linearkombination von Atomorbitalen (AO)

angesetzt. Die Gesamtheit der verwendeten Atomorbitale wird als Basissatz bzw. Basis bezeichnet. Während bei den ab initio Verfahren alle Elektronen erfaßt werden, erstreckt sich bei den gebräuchlichen semiempirischen Verfahren die Basis nur auf die Valenzelektronen der beteiligten Atome.

Der Hauptnachteil der Orbitalnäherung ist, daß die einzelnen Molekülorbitale nur von den Koordinaten des sie jeweils beschreibenden Elektrons abhängen. Die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation kann durch die Berücksichtigung mehrerer Elektronenkonfigurationen, i.e. mehrere Slater-Determinanten, zur Beschreibung des elektronischen Zustands (Configuration Interaction (CI)) oder durch die Wahl geeigneter Parametersätze anstelle der Elektronenwechselwirkungswerte korrigiert werden.

Die Slater-Determinante wird im Hartree-Fock-Verfahren mit Hilfe einer Variation der LCAO-Koeffizienten der benutzten MO's so optimiert, daß die Gesamtenergie minimiert wird. Die verschiedenen Methoden lassen sich danach klassifizieren, wie die Ein- und Zweielektronenwechselwirkungen berücksichtigt werden.

Alle quantenchemischen Rechenverfahren ermöglichen, sowohl die tiefste Energie für eine vorgegebene Struktur des Kerngerüstes innerhalb der gegebenen Basis, als auch die innerhalb eines MO-Verfahrens energetisch günstigste Struktur zu bestimmen, indem die Energie als Funktion der relativen Kernkoordinaten minimiert wird. Hierfür stehen unabhängig von

der gewählten MO-Methode eine Reihe mathematischer Verfahren zur Verfügung.

3.2.1 Semiempirische Methoden

Alle semiempirischen Rechenverfahren beruhen auf der ZDO-Näherung (zero differential overlap), nach der angenommen wird, daß von den Elektronenwechselwirkungsintegralen τ der Elektronen i und j

$$\tau = \int \phi_k(i) \phi_l(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_m(i) \phi_n(j) dr_i dr_j = (km|ln) \quad (3-1)$$

nur die Terme berücksichtigt, wenn $k=m$ und $l=n$, so daß gilt:

$$\tau = \tau_{kl} = (kk|ll) \quad (3-2)$$

Die Verfahren lassen sich nach dem Umfang und der Methode einteilen, wie die verbleibenden Ein- und Zweielektronenintegrale bestimmt werden.

Das einfachste MO-Verfahren, in dem alle Valenzelektronen berücksichtigt werden ist das EHT-Verfahren (extended Hückel theory) /83/. In ihm wird ein Einelektronenmodell verwendet, in dem alle Zweielektronenterme unberücksichtigt bleiben, so daß auf ein SCF-Verfahren verzichtet werden kann. Bedingt durch die drastischen Annahmen können die EHT-Rechnungen zwar keine zuverlässigen Aussagen über absolute Geometrien und Energien liefern, aber

die relative Stabilität verwandter Systeme kann qualitativ vorhergesagt werden.

Die semiempirischen SCF-MO-Verfahren können in der Reihenfolge abnehmender Vernachlässigung der Zweizentren-Elektronenintegrale

$$\tau^{AB} = (k^A m^A | l^B n^B) \quad (3-3)$$

wobei mit A und B die verschiedenen Zentren bezeichnet werden, in drei Hauptgruppen eingeteilt werden /84/.

Die erste Gruppe umfaßt die auf der CNDO-Näherung (complete neglect of differential overlap) basierenden Verfahren. In ihnen wird die ZDO-Näherung auf alle Zweizentren-Elektronenintegrale angewendet

$$\tau^{AB} = (k^A k^A | l^B l^B) \quad (3-4)$$

Die Einelektronenintegrale sind mit Hilfe experimenteller und berechneter Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten parametrisiert worden, um die Resultate von ab-initio-Rechnungen gut zu reproduzieren. Der am weitesten verbreitet Vertreter dieser Gruppe ist das CNDO/2-Programm /85/, mit dem Strukturen und Dipolmomente recht gut berechnet werden können, während z.B. für Bildungsenthalpien und Ionisierungspotentiale häufig falsche Resultate erzielt werden.

In der zweiten Gruppe werden die auf der INDO-Näherung (intermediat neglect of differential overlap) beruhenden Verfahren zusammengefaßt. In dieser Näherung werden zusätzlich die Austauschintegrale

$$\tau^{AB} = (k^A m^A | l^A n^A) \quad (3-5)$$

beibehalten. Die verschiedenen Einzentren-Coulomb- und Austauschintegrale werden aus spektroskopischen Daten der Atome berechnet. Das auf einem modifizierten INDO-Verfahren beruhende, von Dewar et al. /86/ entwickelte MINDO/3-Programm (modified INDO) wurde so parametrisiert, daß Geometrien und Bildungsenthalpien im Grundzustand in guter Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten werden.

In der NDDO-Näherung (neglect of diatomic differential overlap) werden alle Zweizentren-Elektronenterme berücksichtigt, für die gilt

$$r^{AB} = (k^A m^A | l^B m^B) \quad (3-6)$$

In der von Dewar und Thiel /87/ vorgeschlagenen Version MNDO (modified neglect of diatomic overlap) werden die restlichen Zweielektronenterme durch ein klassisches Multipol-Wechselwirkungsmodell angenähert. Die Multipol-Terme werden durch ein dem MINDO-Verfahren analoge Parametrisierung bestimmt, so daß wie im MINDO-Verfahren ein Teil der Elektronenkorrelation implizit berücksichtigt wird.

Die MNDO-Methode ist allen anderen semiempirischen Methoden in der Anwendung auf Moleküle überlegen, die Heteroatome enthalten, da die gerichteten Größen chemischer Bindungen besser berücksichtigt werden. In der Regel werden Bildungsenthalpien auf einige kJ/mol genau reproduziert, bei Bindungsabständen und -winkeln betragen die mittleren absoluten Fehler 0.001 nm bzw. 3 Grad /88/.

In der folgenden Tabelle wird, basierend auf den Angaben in /89/, eine Zusammenstellung zu empfehlender

semiempirischer Rechenverfahren für verschiedene Moleküleigenschaften gegeben.

Tab.3.2-1: Klassifizierung der semiempirischen Methoden im Hinblick auf ihre Eignung zur Berechnung bestimmter Eigenschaften

Eigenschaft	Methode
Struktur	MNDO, MINDO/3 ^A
Bidungsenthalpie	MNDO, MINDO/3 ^A
Isomerisierungsenergie	MNDO, MINDO/3 ^A , EHT ^B
Ionisierungspotential	MINDO/3, EHT ^B
Ladungsdichte	MNDO, MINDO/3 ^A , EHT ^B
Dipolmoment	CNDO/2, MNDO
Elektronenspektrum	CNDO/S-CI ^C
Schwingungsspektrum	CNDO/2
NMR-Spektrum	CNDO/2

A: für Kohlenwasserstoffverbindungen

B: nur Relativwerte

C: CNDO-Methode mit Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen

3.2.2 Ab-Initio-Methoden

Im Unterschied zu den semiempirischen Methoden werden in den ab-initio-Methoden alle Elektronenwechselwirkungsintegrale berechnet. Man kann im wesentlichen zwei Klassen von Näherungsverfahren unterscheiden /90/. Zum einen solche, die sich im Rahmen der Eindeterminanten-(SCF)-Näherung bewegen und zum anderen die Post-SCF-Verfahren, die darüber hinaus die Elektronenkorrelationseffekte durch Konfigurationswech-

selwirkung (CI, CEPA, MC-SCF) oder durch Mehrkörperstörungsrechnung (MP2, MP3 etc.) erfassen.

Daneben wird häufig eine Klassifizierung nach dem gewählten Satz von Einelektronenfunktionen vorgenommen, mit dem die Atomorbitale beschrieben werden. Hauptsächlich werden zwei Basisfunktionsarten verwendet, nämlich Slater-Funktionen (STOs) und Gauß-Funktionen (GTOs), wobei häufig die STOs durch eine Linearkombination von GTOs gleicher Art ersetzt werden.

Wird für jedes Atomorbital, das im freien Atom besetzt ist, eine Slater-Basisfunktion verwendet, so wird von einer minimalen Basis gesprochen. Werden pro Atomorbital zwei Slater-Funktionen mit unterschiedlichen Exponenten eingesetzt, so wird die Basis als Doppel-Zeta-(DZ)-Basis bezeichnet. Sie sind aufgrund ihrer größeren Flexibilität einer minimalen Basis bei der Beschreibung von z.B. Bindungsverhältnissen deutlich überlegen. Daneben werden noch Polarisationsfunktionen, um Deformationen der Atomorbitale in z.B. polaren Molekülen zu erfassen, und diffuse Basisfunktionen, um Anionen zu beschreiben, verwendet.

Werden Moleküle modelliert, die Elemente aus der dritten oder einer höheren Periode enthalten, so sollte die eingesetzte Basis Polarisationsfunktionen enthalten /91/.

Da die Ergebnisse der ab-initio-Rechnungen im allgemeinen von der Wahl der Basisfunktionen abhängen, wurde eine Reihe von standardisierten Basissätzen für Routinearbeiten eingeführt /92,93/.

Mit STO-3G wird eine Basis bezeichnet, in der jedes STO einer minimalen Basis nach drei GTOs entwickelt wird. Eine 6-31G*-Basis entspräche einer DZ-Basis, bei der sechs GTOs für die inneren Orbitale und zwei Gruppen, die eine mit drei GTOs und andere mit einem GTO, für die Valenzorbitale und zusätzlich Polarisationsfunktionen verwendet werden.

Die folgenden Tabellen geben eine Übersicht über die Anwendungsbereiche verschiedener Basissätze und einen Vergleich der mittleren Fehler für die berechneten geometrischen Größen und das Dipolmoment.

Tab. 3.2-2: Klassifizierung der Basissätze im Hinblick auf ihre Eignung zur Berechnung bestimmter Eigenschaften (angegeben ist jeweils die kleinste Basis bzw. das einfachste zu empfehlende Verfahren)

Eigenschaft	Basis ^A	Verfahren
Struktur	STO-3G	SCF
Bildungsenthalpie	STO-3G	SCF
Isomerisierungsenergie	STO-3G 4-31G* ^B	SCF SCF
Ionisierungspotential	4-31G+	post-SCF ^C
Ladungsdichte	4-31G*	SCF
Dipolmoment	4-31G*	SCF
Elektronenspektrum	4-31G+	post-SCF ^D
Schwingungsspektrum	3-21G	SCF
NMR-Spektrum	4-31G*	Post-SCF ^E

A: Polarisationsfunktionen für Elemente aus der dritten oder einer höheren Periode

B: für Inversionsbarrieren

C: CEPA; D: SCF-CI; E: CEPA, MC-SCF

Tab. 3.2-3: Mittlere Fehler der mit verschiedenen ab-initio-Methoden berechneten Bindungslängen r , Bindungswinkeln ϕ und Dipolmomenten μ (Daten aus /94/).

Basis	Verfahren	$r[\text{nm}]$	$\phi[\text{Grad}]$	$\mu[\%]$
minimale	SCF	+0.005	± 10	± 20
	post-SCF	+0.005	---	---
DZ	SCF	-0.002	± 5	± 20
	post-SCF	+0.002	--	± 10
DZ+pol.	SCF	-0.002	± 3	± 10
	post-SCF	± 0.0005	± 1	± 5

3.3 Ergebnisse für starre Moleküle

Die geometrischen Parameter von Trifluormethan und Chlortrifluormethan sind, ausgehend von den experimentell bestimmten Strukturen /95,96/, mit verschiedenen quantenchemischen Rechenverfahren optimiert worden. Unter anderem wird als wichtigste elektrische Molekülgröße das Dipolmoment in der optimierten Geometrie berechnet.

In den Tabellen 3.3-1 und 3.3-2 sind die Ergebnisse der quantenchemischen Modellrechnungen für Trifluormethan und Chlortrifluormethan zusammengefaßt. Angegeben sind die berechneten Dipolmomentwerte μ , die Bindungslängen r und die

Bindungswinkel ϕ sowie die entsprechenden experimentell bestimmten Werte.

Tab.3.3-1: Ergebnisse der quantenchemischen Modellrechnungen für Trifluormethan (μ : Dipolmoment, r : Bindungsabstand, ϕ : Bindungslänge)

Methode	μ [D]	r_{C-F} [nm]	r_{C-H} [nm]	ϕ_{F-C-F} [Grad]	ϕ_{F-C-H} [Grad]
MINDO/3	1.64	0.1314	0.1097	109.8	109.2
MNDO	2.23	0.1353	0.1136	107.4	111.5
STO-3G	1.13	0.1371	0.1119	108.6	110.3
3-21G	2.12	0.1345	0.1066	108.3	110.6
6-21G	2.11	0.1350	0.1067	108.3	110.6
4-31G	2.34	0.1352	0.1066	108.3	110.6
6-31G	2.37	0.1358	0.1067	108.3	110.7
4-31G*	1.68	0.1315	0.1074	108.5	110.4
6-31G*	1.70	0.1317	0.1074	108.5	110.5
exp./95/	1.65	0.1332	0.1098	108.0	108.0

Tab.3.3-2: Ergebnisse der quantenchemischen Modellrechnungen für Chlortrifluormethan (siehe Tab. 3.3-1)

Methode	μ [D]	r_{C-F} [nm]	r_{C-Cl} [nm]	ϕ_{F-C-F} [Grad]	ϕ_{F-C-Cl} [Grad]
MNDO	0.46	0.1344	0.1837	108.5	110.5
STO-3G	1.37	0.1359	0.1851	109.7	109.2
3-21G	0.03	0.1329	0.1834	109.5	109.4
6-21G	0.04	0.1334	0.1828	109.5	109.5
4-31G	0.69	0.1340	0.1811	108.8	110.1
4-31G*	0.22	0.1300	0.1784	109.2	109.8
exp./96/	0.50	0.1328	0.1751	108.6	108.6

Zum Vergleich sind für Trifluormethan in der Tabelle 3.3-3 die entsprechenden , der Literatur entnommenen Werte zusammengestellt worden. Nach unserem Wissen ist Chlortrifluormethan erstmalig mit quantenchemischen Methoden berechnet worden.

Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den im Rahmen dieser Arbeit erzielten und den in der Literatur referierten Werten zu konstatieren.

Die geometrischen Größen werden von allen semiempirischen Methoden in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten berechnet. Für die Bindungslänge ist im Gegensatz zu den Bindungswinkeln ein deutlicher Einfluß der verwendeten Basis auf das Resultat zu beobachten.

Tab.3.3-3: Literaturdaten von quantenchemischen Modellrechnungen für Trifluormethan (siehe Tab 3.3-1)

Methode (Quelle)	μ [D]	r_{C-F} [nm]	r_{C-H} [nm]	ϕ_{F-C-F} [Grad]	ϕ_{F-C-H} [Grad]
CNDO/2(/97/)	1.64	0.1342	0.1128	107.1	--
MINDO/3(/86/)	1.65	0.1315	0.1099	--	109.3
MNDO(/98/)	2.23	0.1353	0.1136	--	111.5
STO-3G(/99/)	--	0.1371	0.1119	--	110.3
STO-3G(/100/)	--	0.1370	0.1118	108.8	110.1
STO-3G ^A (/101/)	1.06	--	--	--	--
STO-3G(/102/)	1.13	--	--	--	--
3-21G(/101/)	2.12	--	--	--	--
4-31G ^A (/100/)	2.19	--	--	--	--
4-31G ^A (/103/)	2.11	--	--	--	--
4-31G(/101/)	2.33	--	--	--	--
6-31G ^{**} (/100/)	1.72	--	--	--	--

A: mit experimenteller Geometrie berechnet

Während mit einer minimalen Basis oder einer DZ-Basis zu große theoretische C-F-Bindungslängen berechnet werden, erhält man durch die Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen zu kleine theoretische Werte, die aber eine geringere absolute Abweichung aufweisen. Für Chlortrifluormethan ist der absolute Fehler der berechneten C-CL-Bindungslänge größer, wobei mit zunehmender Flexibilität der Basis eine deutliche Verringerung der Abweichung zu beobachten ist.

Diese Diskrepanz ist vermutlich /104/ durch eine "extensive Delokalisation (Konjugation)" bedingt. Für die relative Änderung der C-F-Bindungslänge innerhalb der Reihe der Methan-Fluor-Verbindungen konnte mit einer DZ-Basis die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden /105/.

Mit verschiedenen Methoden werden unterschiedliche Werte des Dipolmoments berechnet.

Für die hier betrachteten Moleküle werden mit einer minimalen Basis zu kleine und mit einer DZ-Basis zu große Werte erzielt. Erst durch den Einsatz von Polarisationsfunktionen wird aufgrund der größeren Flexibilität der Basis eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellem Wert erzielt.

Der mit dem CNDO/2-Programm für Trifluormethan berechnete Wert zeigt die aufgrund der Parametrisierung erwartete gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Der mit dem MNDO-

Programm berechnete Wert weist vermutlich wegen einer zu geringen Flexibilität der verwendeten Basis ein ähnliche Abweichung vom experimentellen Wert auf wie die ab-initio-Verfahren mit einer DZ-Basis. Daß mit dem MINDO/3-Programm ein deutlich besseres Ergebnis erzielt wird, dürfte unter anderem durch die explizite Berücksichtigung von diatomaren Parametern bedingt sein.

Das sehr gute mit dem MNDO-Verfahren für Chlortrifluormethan erzielte Resultat dürfte auf eine günstige Kompensation verschiedener Fehler beruhen.

3.4 Ergebnisse für Moleküle mit Rotationsfreiheitsgraden

3.4.1 Einleitung

Die Existenz verschiedener Konformationen beruht auf intramolekularen Bewegungen, wie z.B. Rotation um eine Einfachbindung oder Inversion von Molekülen bzw. Molekülteilen.

Die Hauptaufgaben der Konformationsanalyse sind die Ermittlung der intramolekularen Freiheitsgrade und die Bestimmung der relativen Stabilität und Geometrie der stabilen Konformere, die lokalen Energieminima entsprechen. Eine experimentelle Konformationsanalyse kann mit einer Reihe verschiedener chemischer und physikalischer Methoden durchgeführt werden /106,29/.

Die theoretischen Methoden basieren gegenwärtig im wesentlichen auf dem Einsatz von Kraftfeldmethoden oder quantenchemischen Rechenverfahren, mit deren Hilfe die molekulare Elektronenstruktur in Abhängigkeit von intramolekularen geometrischen Größen analysiert wird.

Die individuellen molekularen Eigenschaften der Konformere, wie z.B. das Dipolmoment, können entsprechend der an anderer Stelle angegebenen Güte berechnet werden, wenn eine vollständige Relaxation der Molekülgeometrie gewährleistet wird.

Die Energiedifferenz, die die relative Stabilität charakterisiert, wird unter den Annahmen berechnet, daß relativistische Anteile, Elektronenkorrelationen und der durch die begrenzte Basis bedingte Fehler in gleichem Maße zu allen Konformationen beiträgt. Mit verschiedenen quantenchemischen Rechenmethoden werden zum Teil erhebliche Abweichungen von einander und von den experimentellen Werten beobachtet /107,108/.

Rotationsbarrieren werden im allgemeinen unter Vernachlässigung des Unterschieds zwischen den Elektronenkorrelationsbeiträgen (ca. 0.5-1.0 kJ/mol) /109/ berechnet. Dieser Fehler ist kleiner als der durch eine nur partielle Relaxation der Molekülstruktur bedingte (siehe hierzu die Diskussion der mit dem Modell eines starren Rotors erzielten Ergebnisse in /110/).

Für eine Übersicht über die verschiedenen theoretischen Methoden und den mit ihnen erzielten Ergebnisse sei auf /111, 112,113,114/ verwiesen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Moleküle mit zwei und mehr inneren Freiheitsgraden untersucht werden. Es sind die symmetrischen Alkylcarbonate: Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und die Alkylphosphate: Trimethylphosphat und Triethylphosphat ausgewählt worden.

3.4.2 Dialkylcarbonate

Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat sind als exemplarische Vertreter der Gruppe der symmetrischen Dialkylkohlenensäureester ausgewählt worden, um deren Konformation zu analysieren.

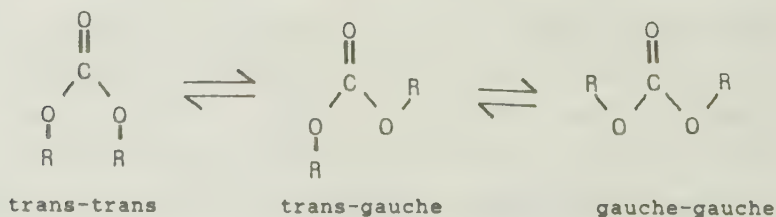


Abb.3.4-1: Konformationen von Dialkylcarbonaten.

Es wird aufgrund der Konfiguration dieser Ester erwartet, daß wie für einfache Carbonsäureester ein Konformationsgleichgewicht existiert. An dem Gleichgewicht

können drei Konformere beteiligt sein. Die durch Rotation um die beiden zentralen C-O-Einfachbindungen zu unterscheidenden Isomere sollen als trans-trans-, trans-gauche- und gauche-gauche-Konformere gekennzeichnet werden.

Die stabilste Struktur von Dimethylcarbonat ist eine planare gauche-gauche-Konformation, wie mit einer Reihe experimenteller Methoden gezeigt wurde.

Die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes in der Gasphase /115/ und in verdünnten Lösungen /116,117/, das Schwingungsspektrum /118/ und die Resultate der Elektronendiffraktion /119/ waren mit der stabilsten Konformation interpretiert worden. Im Widerspruch hierzu war das Vorhandensein kleiner Mengen anderer Rotamere im flüssigen Zustand durch die Untersuchung des Schwingungsspektrums /120/, des Mikrowellenspektrums /121/ und der Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments in der reinen Flüssigkeit /122/, des Dipolmoments und der Kerr-Konstanten in CCl₄-Lösungen /123/ nachgewiesen worden. Sowohl das trans-gauche- als auch das trans-trans-Rotamer wurden zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse herangezogen, wobei nur eine qualitative Abschätzung der relativen Anteile möglich war.

Die für Diethylcarbonat publizierten experimentellen Ergebnisse bezüglich des Dipolmoments in verdünnten Lösungen /116,117,123/ und des Mikrowellenspektrums /121/ wurden in gleicher Weise wie für Dimethylcarbonat interpretiert. Die in

der Gasphase bestimmten Dipolmomentwerte zeigten keine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur /124/.

Nach unserem Wissen sind diese Verbindungen erstmalig mit Hilfe quantenchemischer Rechenverfahren einer theoretischen Konformationsanalyse unterzogen worden.

In dieser Arbeit sind Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat mit den semiempirischen Verfahren MINDO/3 und MNDO untersucht worden. Daneben wird das ab-initio-Programm GAUSSIAN 80 mit einer minimalen Basis, die Polarisationsfunktionen enthält, STO-3G* und den beiden DZ-Basisätzen 3-21G und 4-31G eingesetzt, wobei letztere nur für das kleinere Molekül Dimethylcarbonat um Polarisationsfunktionen erweitert werden kann.

Basierend auf der experimentell bestimmten Struktur von Dimethylcarbonat /119/ bzw. mit Hilfe von Standardbindungs-längen und -winkeln für Diethylcarbonat sind durch Variation der Torsionswinkel, die die Rotation um die beiden zentralen C-O-Einfachbindungen beschreiben, mehrere Startkonformationen festgelegt worden. Ausgehend von den so gegebenen Anfangswerten ist die Molekülstruktur unter vollständiger Relaxation aller geometrischer Parameter optimiert und sind in der optimierten Geometrie die Energie und das Dipolmoment berechnet worden.

In den Tabellen 3.4-1 und 3.4-2 sind die Ergebnisse der quantenchemischen Modellrechnungen für Dimethyl- und Diethylcarbonat zusammengefaßt. Angegeben sind die für die stabilen

Tab.3.4-1: Ergebnisse^a der quantenchemischen Modellrechnungen für Dimethylcarbonat (μ : Dipolmoment, E: relative Energie der Konformere, E_{rs} : Energie der Rotationsenergie, $\text{tor.}\Phi$: Torsionswinkel ($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), G: gauche-gauche-Konformation, T: gauche-trans-Konformation)

	MNDO	MINDO/3	GAUSSIAN 80			
			STO-3G*	3-21G	4-31G	4-31G*
μ_c [D]	0.62	1.33	0.38	0.14	0.01	0.39
μ_T [D]	3.37	3.07	2.50	4.16	4.56	3.91
E_c [kJ/mol]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00
E_T [kJ/mol]	2.43	-9.25	10.13	6.99	8.74	15.44
E_{rs} [kJ/mol]	10.0	--	--	--	--	--
$\text{tor.}\Phi_c$ [Grad]	0.2	0.6	0.2	0.0	0.0	0.0
	0.2	1.3	0.1	0.0	0.1	0.0
$\text{tor.}\Phi_T$ [Grad]	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	179.8	179.8	179.8	179.9	179.8	180.0

A: vollständige Geometrie im Anhang A3

Tab.3.4-2: Ergebnisse^a der quantenchemischen Modellrechnungen für Diethylcarbonat (siehe Tab. 3.4-1)

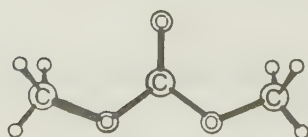
	MINDO/3	MNDO	GAUSSIAN 80		
			STO-3G*	3-21G	4-31G
μ_c [D]	2.06	0.87	0.15	0.26	0.43
μ_T [D]	3.47	3.50	2.66	4.18	4.64
E_c [kJ/mol]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
E_T [kJ/mol]	-8.30	2.97	10.38	6.82	8.83
E_{rs} [kJ/mol]	10.5	--	--	--	--
$\text{tor.}\Phi_c$ [Grad]	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.4	0.3	0.0	0.0	0.0
$\text{tor.}\Phi_T$ [Grad]	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
	179.9	179.4	179.9	179.9	180.0

A: vollständige Geometrie im Anhang A3

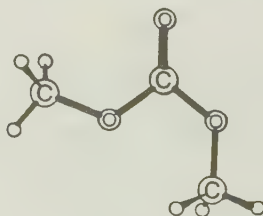
Konformationen berechneten Dipolmomentwerte μ , deren relative Energien E , wobei die Energie des stabileren Konformers gleich Null gesetzt ist, die Höhe der Rotationsbarriere E_{rot} , sowie die optimierten Werte der Torsionswinkel $\text{tor.}\phi$ zwischen der Carbonylgruppe und den Methoxygruppen.

Mit allen quantenmechanischen Methoden sind für die Alkylcarbonate zwei stabile Konformere ermittelt worden. In Abbildung 3.4-2 sind sie basierend auf den MNDO-Ergebnissen für Dimethylcarbonat dargestellt.

Die beiden planaren Rotamere unterscheiden sich in dem Wert des Torsionswinkels zwischen der Carbonylgruppe und den Methoxygruppen.



gauche-gauche



gauche-trans

Abb.3.4-2: Darstellung (/125/) der gauche-gauche-Konformation (G) und der gauche-trans-Konformation (T) von Dimethylcarbonat. Berechnet mit dem MNDO-Verfahren.

Das durch eine C_{2v} -Symmetrie, d.h. durch Torsionswinkel von jeweils nahezu Null Grad, gekennzeichnete Rotamer weist

eine cis-cis-Anordnung der Methoxygruppen als Grenzfall einer gauche-gauche-Konformation auf. Die Torsionswinkel des anderen Rotamers charakterisieren eine trans-cis-Anordnung als Grenzfall einer trans-gauche-Konformation. Im folgenden sollen die beiden Rotamere mit G bzw. T abgekürzt werden.

Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Werten der Torsionswinkel, die mit verschiedenen Methoden berechnet worden sind. Die anderen geometrischen Größen werden in keiner signifikanten Weise durch die unterschiedlichen Torsionswinkel beeinflusst.

Die beste Übereinstimmung mit der für Dimethylcarbonat durch Elektronendiffraktion in der Gasphase /119/ bestimmten Geometrie wird in einem ab-initio-Verfahren mit einer 4-31G*-Basis erzielt.

Das ab-initio-Verfahren und das MNDO-Verfahren zeigen wie die experimentellen Methoden, daß die G-Konformation stabiler ist. Mit dem MINDO/3-Verfahren wird eine entgegengesetzte relative Stabilität erhalten.

Es ist bemerkenswert, daß die mit einer minimalen Basis STO-3G* berechnete Energiedifferenz am besten mit der aus dem Schwingungsspektrum ermittelten von 11 ± 2 kJ/mol /120/ übereinstimmt. Während mit den DZ-Basen noch eine akzeptable Übereinstimmung erzielt wird, werden mit den semiempirischen Methoden eine zu geringe Stabilisierung (MNDO) oder eine signifikante Destabilisierung (MINDO/3) der G-Konformation berechnet.

Die Ursache für das weitgehende Versagen der semiempirischen Verfahren dürfte primär auf eine zu geringe Flexibilität der verwendeten minimalen Basissätze beruhen. Daß mit dem MINDO/3-Verfahren eine entgegengesetzte relative Stabilität ermittelt wird, dürfte vorrangig auf die Vernachlässigung von non-bond-Wechselwirkungen der einsamen Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen beruhen.

Wie nach dem klassischen Vektormodell zu erwarten ist, unterscheiden sich die Dipolmomentwerte der Konformere. Während das G-Konformere mit einem kleinen Dipolmoment nahezu unpolar ist, weist das T-Konformere ein großes Dipolmoment auf, das vergleichbar mit stark polaren Verbindungen wie z.B. Acetontril ist.

Es wird kein signifikanter sterischer oder induktiver Effekt durch den Austausch der Methyl- gegen eine Ethylgruppe bewirkt.

Für beide Alkylcarbonate ist die die Konformationsänderung charakterisierende Rotationsbarriere aufgrund des Rechenaufwands nur mit dem MNDO-Verfahren berechnet worden. Ausgehend von den Strukturen der stabilen Konformere ist die relative Energie der Zwischenkonformationen als Funktion des charakteristischen Torsionswinkels ermittelt worden. Die Höhe der Rotationsbarriere beträgt für Dimethylcarbonat 10.0 kJ/mol und für Diethylcarbonat 10.5 kJ/mol. Sie liegt damit in einer Größenordnung,

die aufgrund experimenteller und berechneter Werte /126,114/ für Rotationen erwartet worden ist.

Die mit theoretischen Methoden erzielten Ergebnisse lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß die Dialkylcarbonate zwei stabile Konformationen haben. Die beiden Konformere unterscheiden sich deutlich durch ihr Dipolmoment, wobei die unpolare Form die energetisch günstigere ist.

Daß in der Mehrzahl der Untersuchungen dieser Substanzen zuvor nur die stabilste Konformation bzw. zusätzlich noch eine trans-trans-Konformation berücksichtigt wurde, könnte durch explizite oder implizite Annahmen bezüglich einer hohen Symmetrie der Konformationen bedingt sein.

3.4.3 Trialkylphosphate

Für eine Konformationsanalyse sind unter den symmetrischen Trialkylphosphaten das Trimethylphosphat und das Triethylphosphat ausgewählt worden.

Die Konfiguration dieser Ester läßt aufgrund der Vielzahl innerer Freiheitsgrade erwarten, daß im Gegensatz zu Carbon- und Kohlensäureestern eine große Zahl verschiedener Konformere zu einem Konformationsgleichgewicht beitragen. Die sich durch Rotation um die P-O-Bindungen ergebenden

Konformationen können in Anlehnung an die für die Dialkylcarbonate gewählte Nomenklatur bezeichnet werden. Für eine umfassende Darstellung sei auf /127/ verwiesen.

Die Konformation von Trimethylphosphat wurde intensiv mit einer Reihe experimenteller Methoden untersucht.

Die Resultate der Elektronendiffraktion/128/, die NMR-Spektren /129/ und das Mikrowellenspektrum /130/ von Trimethylphosphat waren mit Hilfe des gauche-gauche-gauche-Konformers und des trans-trans-trans-Konformers interpretiert worden, wobei das zuerst genannte Konformer das stabilere ist. Aus dem IR-Spektrum wurde unter Einbeziehung von Dipolmomentwerten und der Kerr-Konstanten auf die Existenz von zwei Konformeren geschlossen, wobei die unpolarere Form in einem Überschuß vorliegt /131/.

Als theoretische Methoden zur Konformationsanalyse waren quantenchemische Rechenverfahren eingesetzt worden. Mit einem CNDO/2-Programm war die Koppelung von Bindungswinkeln und Torsionswinkeln in der zentralen Phosphatgruppe untersucht worden /132/, während mit einem ab-initio-Verfahren die beiden stabilen Konformationen gauche-gauche-gauche und trans-gauche-gauche ermittelt wurden, wobei das zuletzt genannte Konformer das stabilere ist /133/.

Für die Konformationsanalyse von Triethylphosphat wurden mit Hilfe experimenteller Methoden gleichfalls eine Reihe sich zum Teil widersprechender Resultate erzielt. Während aus dem Dipolmoment und dem IR-Spektrum auf ein

Gleichverteilung zwischen dem trans-gauche-gauche und dem gauche-gauche-gauche-Konformeren geschlossen wurde /134/, wurde aufgrund von Viskositätsmessungen und dem Mikrowellenspektrum ein Konformerenverhältnis von 3:1 der Formen gauche-gauche-gauche und trans-gauche-gauche ermittelt /135/.

In dieser Arbeit sind Trimethylphosphat und Triethylphosphat mit dem semiempirischen MNDO-Verfahren und einem ab-initio-SCF-Verfahren mit der Basis STO-3G* untersucht worden. Der Einsatz flexiblerer Basissätze scheiterte an der Molekülgröße.

Ausgehend von der experimentell bestimmten Struktur von Trimethylphosphat /128/ bzw. mit Hilfe von Standardbindungslängen und -winkeln für Triethylphosphat sind durch Variation der Torsionswinkel der Phosphatgruppe eine Reihe von Startkonformationen festgelegt worden. Davon ausgehend ist die Molekülstruktur unter vollständiger Relaxation aller geometrischer Parameter optimiert. Für die stabilen Konformere werden die Energie und das Dipolmoment berechnet.

In den Tabellen 3.4-3 und 3.4-4 sind die Ergebnisse der quantenchemischen Modellrechnungen für Trimethylphosphat und Triethylphosphat mit den entsprechenden der Literatur entnommenen Daten dargestellt.

Angegeben sind die Dipolmomentwerte μ der stabilen Konformere, deren relativen Energien E und die Höhe der Rotationsbarriere E_{R} sowie die Werte der optimierten

Tab. 3.4-3: Ergebnisse^A der quantenchemischen Modellrechnungen für Trimethylphosphat (siehe Tab. 3.4-1)

	MNDO	GAUSSIAN 80 STO-3G*	(Daten aus /133/) STO-3G* 4-31G*// STO-3G**	
μ_e [D]	1.34	0.35	0.35	0.15
μ_r [D]	2.86	2.81	2.81	4.14
E_e [kJ/mol]	0.00	0.00	0.00	0.00
E_r [kJ/mol]	-0.50	-1.13	-0.92	-4.18
E_{rs} [kJ/mol]	2.4	--	--	--
tor. ϕ_e [Grad]	48.3	46.1	46.2	46.2
	49.3	46.2	46.2	46.2
	47.6	46.1	46.2	46.2
tor. ϕ_r [Grad]	15.5	52.2	52.1	52.1
	19.6	39.2	39.3	39.3
	168.5	179.0	179.1	179.1

A: vollständige Geometrie im Anhang A3

B: Geometrieoptimierung mit STO-3G*-Basis; Berechnung der Größen mit 4-31G*-Basis.

Tab.3.4-4: Ergebnisse^A der quantenchemischen Modellrechnungen für Triethylphosphat (siehe Tab. 3.4-1)

	MNDO	GAUSSIAN 80 STO-3G*
μ_e [D]	1.55	0.39
μ_r [D]	3.09	2.84
E_e [kJ/mol]	0.00	0.00
E_r [kJ/mol]	-0.04	-0.59
E_{rs} [kJ/mol]	2.4	--
tor. ϕ_e [Grad]	47.2	45.9
	47.6	46.0
	46.5	46.1
tor. ϕ_r [Grad]	25.1	52.0
	20.1	39.3
	166.5	179.3

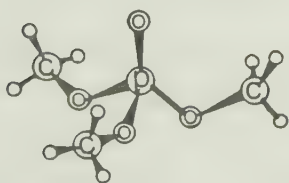
A: vollständige Geometrie im Anhang A3

Torsionswinkel $\text{tor.}\phi$, die die relative Orientierung der Phosphoryl- und der Methoxygruppen kennzeichnen.

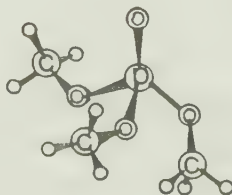
Mit beiden quantenchemischen Rechenverfahren konnte die in der Literatur berichtete Existenz von zwei stabilen Konformeren bestätigt werden. Deren Konformation ist basierend auf den MNDO-Ergebnissen in Abbildung 3.4-3 für Trimethylphosphat dargestellt.

Die Konformation der beiden Rotamere unterscheidet sich in erster Linie durch den Wert der Torsionswinkel zwischen der Phosphorylgruppe und den Methoxygruppen.

In dem symmetrischen Rotamer befinden sich alle Alkoxygruppen in einer gauche-Position. Die Torsionswinkel des anderen Rotamers kennzeichnen eine trans-gauche-gauche-Anordnung der Alkoxygruppen. Die gauche-gauche-gauche-



gauche-gauche-gauche



trans-gauche-gauche

Abb.3.4-3: Darstellung (/125/) der gauche-gauche-gauche-(G)-Konformation und der trans-gauche-gauche-(T)-Konformation von Trimethylphosphat. Berechnet mit dem MNDO-Verfahren.

Konformation soll im folgenden mit G und die trans-gauche-gauche-Konformation mit T abgekürzt werden.

Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung für die Werte der Torsionswinkel des G-Konformers, die mit verschiedenen quantenchemischen Methoden berechnet worden sind. Für die T-Konformation werden mit den verschiedenen Methoden geringfügig abweichende relative Orientierungen ermittelt. Die unterschiedlichen Torsionswinkel beeinflussen die anderen geometrischen Größen nur in einem geringen Maße. Deren absolute Werte zeigen die schon für andere Verbindungen beobachtete Methodenabhängigkeit. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen, durch Elektronendiffraktion in der Gasphase für Trimethylphosphat bestimmten Konformationen wird für die mit der STO-3G*-Basis berechneten G-Konformation erzielt.

Beide eingesetzte Verfahren zeigen, daß das T-Konformere energetisch günstiger ist. Der geringe Unterschied zwischen den beiden für Trimethylphosphat mit einer STO-3G*-Basis ermittelten relativen Energien dürfte darauf beruhen, daß bei der Berechnung des publizierten Wertes die Geometrie der Wasserstoffatome nicht unabhängig optimiert worden sind.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu anderen mit Kraftfeldmethoden oder semiempirischen quantenchemischen Methoden erzielten Resultaten /132/. Aufgrund eines "Gauche-" bzw. "Anomeren-Effekts" sollen gauche-Anordnungen durch günstigere Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen freien Elek-

tronenpaaren und Bindungselektronen mit polaren Bindungen stabilisiert werden.

Daß ein Teil des durch den anomeren Effekts bedingten Energiegewinns durch die sterisch ungünstige Anordnung der drei Methylgruppen in der G-Konformation kompensiert wird /133/, kann durch die Ergebnisse für Triethylphosphat nicht bestätigt werden.

Das mit dem MNDO-Programm erzielte Ergebnis zeigt, daß ein Teil der Elektronenkorrelationsbeiträge und die durch die unsymmetrische Elektronenverteilung in der Umgebung der Heteroatome hervorgerufenen Anteile bei der Parametrisierung des Programms implizit berücksichtigt worden sind.

Wünschenswert wäre es, die mit der STO-3G*-Basis erzielten Resultate durch den Einsatz von flexibleren Basissätzen und/oder post-SCF-Verfahren zu ergänzen, um die verschiedenen Energiebeiträge genauer zu analysieren.

Die größere mit der 4-31G*-Basis berechnete Stabilisierung des T-Konformers dürfte größtenteils auf die fehlende Geometrieoptimierung zurückzuführen sein.

Die berechneten Dipolmomentwerte zeigen unabhängig von der eingesetzten quantenchemischen Methode deutlich unterschiedliche Werte für die beiden Konformere. Während für die T-Konformation mit dem MNDO-Verfahren und mit der STO-3G*-Basis die gleichen Werte ermittelt werden, ist das mit der STO-3G*-Basis ermittelte G-Konformer deutlich unpolarer als das mit dem MNDO-Verfahren bestimmte. Die relativen Werte entsprechen den zuvor für die Alkylcarbonate berichteten.

Die Rotationsbarriere ist als die die Konformationsänderung charakterisierende Größe nur mit dem MNDO-Verfahren für beide Alkylphosphate berechnet worden. Wie im Falle der Alkylcarbonate ist ausgehend von den Strukturen der stabilen Konformere die relative Energieänderung in Abhängigkeit von dem sukzessive variierten Torsionswinkel ermittelt worden. Mit 2.4 kJ/mol für Trimethylphosphat und 2.5 kJ/mol für Triethylphosphat werden deutlich niedrigere Rotationsbarrieren als für die Alkylcarbonate erhalten.

Die für die Konformationsanalyse der symmetrischen Trialkylphosphate mit theoretischen Methoden erzielten Ergebnisse zeigen, daß jeweils zwei stabile Konformere existieren. Ihre Konformationen stimmen mit den von Katolichenko et al. /134,135/ auf experimentellem Weg für Triethylphosphat ermittelten überein. Die beiden Konformationen haben deutlich unterschiedliche Dipolmomentwerte, wobei im Unterschied zu den Dialkylcarbonaten die polarere Form die energetisch günstigere ist.

Die Diskrepanz, die zwischen den mit theoretischen Methoden und den mit der Mehrzahl der experimentellen Methoden erzielten Resultate besteht, dürfte zum guten Teil darauf zurückzuführen sein, daß bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse a priori Annahmen bezüglich der einzubeziehenden Konformationen gemacht werden. Die

Beschränkung auf symmetrische Konformationen ist nach den quantenchemischen Modellrechnungen nicht berechtigt.

3.5 Zusammenfassung

Die einleitend gegebenen Klassifizierungen der verschiedenen quantenchemischen Rechenmethoden konnten am Beispiel der beiden Halogen-Kohlenstoff-Verbindungen CHF_3 und CClF_3 bestätigt werden.

Semiempirische Methoden und ab-initio-Verfahren mit einer minimalen Basis ermöglichen, die Molekülgeometrie in akzeptabler bis guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu berechnen. Wenn die zu berechnenden Verbindungen Elemente aus der dritten Periode enthalten, sollten in einem ab-initio-Verfahren zusätzlich Polarisationsfunktionen benutzt werden.

Die theoretischen Dipolmomentwerte zeigen, daß das CNDO/2- und das MINDO/3-Programm für Verbindungen, die Elemente aus den ersten beiden Perioden enthalten, und das MNDO-Programm für Verbindungen, die zusätzlich Elemente aus höheren Perioden enthalten, geeignet sind. Die zum Teil exzellente Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten sollte aber nicht überbewertet werden, wie der Vergleich mit den Ergebnissen für andere Verbindungen zeigt /136/.

In einem ab-initio-Verfahren sollten in beiden Fällen DZ-Basen und Polarisationsfunktionen verwendet werden.

Sollen größere Moleküle berechnet werden, dann können die semiempirischen Verfahren mit gutem Erfolg eingesetzt werden, wenn bei der Auswahl die Defizite der verschiedenen Methoden bezüglich der zu untersuchenden Eigenschaft und den in den Verbindungen enthaltenen Elementen berücksichtigt werden.

Ein ab-initio-Verfahren sollte mit einer möglichst flexiblen Basis eingesetzt werden, um die mit den semiempirischen Methoden erzielten Resultate zu überprüfen und um gegebenenfalls höheren Genauigkeitsanforderungen gerecht zu werden.

Die mit quantenchemischen SCF-MO-Rechenmethoden in einer theoretischen Konformationsanalyse erzielten Resultate zeigen, daß sowohl die Kohlensäureester: Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat als auch die Phosphorsäureester: Trimethylphosphat und Triethylphosphat zwei stabile Konformationen haben.

Die Rotation um die C-O- bzw. P-O-Einfachbindung ist die intramolekulare geometrische Größe, die die beiden Konformationen charakterisiert.

Die Rotamere haben jeweils deutlich unterschiedliche Dipolmomentwerte.

Die erwartete relative Stabilität, wonach die unpolarere Form aufgrund intramolekularerer Dipol-Dipol-Wech-

selwirkungen energetisch günstiger ist, wird mit den theoretischen Methoden für die Konformere der Dialkylcarbonate bestätigt. Im Unterschied hierzu werden für die Konformere der Trialkylphosphate eine energetische Begünstigung der polareren Form bzw. Equivalenz beider Formen ermittelt.

4 Einfluß von Temperatur und Medium auf Konformerengleichgewichte

4.1 Einleitung

Wenn ein Molekül in mehreren stabilen Konformationen vorkommt, wird für eine Konformationsanalyse ein Gleichgewicht zwischen den Konformeren angenommen. Die relativen Anteile und die individuellen Eigenschaften der Konformere erhält man, indem die experimentellen Daten mit diesem Modell ausgewertet werden.

Diese Vorgehensweise hat sich bei der Konformationsanalyse von Molekülen mit einer kleinen Anzahl von inneren Freiheitsgraden bewährt. Ein gut untersuchtes Beispiel ist 1,2-Dichlorethan /106/, in dem als Folge eines Rotationsfreiheitsgrades ein trans-gauche-Gleichgewicht zwischen zwei stabilen Konformationen besteht.

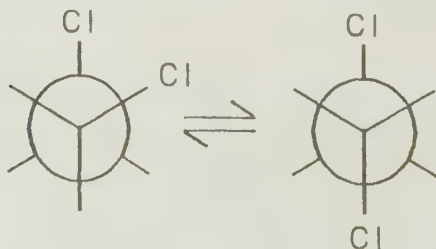


Abb.4.1-1: Stabile Konformationen von 1,2-Dichlorethan.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Moleküle mit mehreren inneren Freiheitsgraden untersucht werden.

Ausgehend von den mit SCF-MO-Rechenverfahren ermittelten Konformationsdaten werden mit einem Gleichgewichtsmodell die experimentell ermittelten dielektrischen Eigenschaften von Kohlesäure- und Phosphorsäureester interpretiert. Hierfür wird die dielektrische Theorie starrer Moleküle erweitert, um die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit des Dipolmoments dieser Substanzen zu beschreiben, .

4.2 Modellbeschreibung der Temperatur- und Medienabhängigkeit des Dipolmoments

Die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments von Molekülen war eines der ersten Hilfsmittel, um intramolekulare Rotationen zu untersuchen und um die Existenz von Rotationsisomeren zu belegen /137/.

Die Energiedifferenz zwischen verschiedenen Rotationskonformeren beträgt im allgemeinen ca. 0-15 kJ/mol. Es ist daher ein deutlicher Einfluß durch Änderung der Temperatur und/oder des umgebenden Mediums auf die Einstellung des Konformerengleichgewichts zu erwarten, da Solvatationsenergien von polaren Verbindungen in der gleichen Größenordnung liegen.

Im folgenden wird ein Modell vorgestellt, mit dem der Einfluß der genannten Faktoren auf das Dipolmoment beschrieben wird.

Für das apparente, experimentell bestimmte Dipolmoment μ eines Moleküls, für das ein Gleichgewicht zwischen i Konformationen mit dem Dipolmoment μ_i vorausgesetzt wird, wird als Ansatz gewählt:

$$N \mu^2 = \sum_i N_i \mu_i^2 \quad \text{und} \quad N = \sum_i N_i \quad (4-1)$$

wobei mit N_i die Teilchenzahldichte der Konformere bezeichnet wird.

Wenn mit n_i die Anzahl der Konformere des Typs i bezeichnet wird, gilt unter Annahme einer Boltzmannverteilung

$$\frac{N_i}{N} = \frac{l_i e^{-\beta G_i}}{\sum_i l_i e^{-\beta G_i}} \quad (4-2)$$

Mit l_i wird der Entartungsgrad der Konformere, d.h. die Anzahl äquivalenter aber topologisch unterscheidbarer Formen, erfaßt. G_i ist die freie Enthalpie der Konformere.

Wenn der Entropieunterschied, Differenzen der Nullpunktsenergie und unterschiedliche Beiträge von angeregten Zuständen zwischen den Konformeren vernachlässigt werden, kann die freie Enthalpie durch die potentielle Energie der Konformere ersetzt werden.

Neben der inneren Energie $E_{0,1}$ sind für polare Moleküle in einer polarisierbaren Umgebung die Reaktionsfeldbeiträge die dominierenden Anteile.

Nach /138/ gilt für die Reaktionsfeldenergie:

$$E_R = \frac{-f \mu^2}{2(1 - \alpha f)} \quad (4-3)$$

Hierbei werden mit μ das permanente Dipolmoment und mit α die Polarisierbarkeit der polaren Moleküle bezeichnet. Der Reaktionsfeldfaktor f hängt, wie in Kapitel 2 angegeben, von der Permittivität des Mediums und der Größe des polaren Moleküls ab.

Sind nur zwei Konformationen an dem Gleichgewicht beteiligt, so werden die folgenden Auswertungsgleichungen erhalten.

$$\mu^2 = \frac{(\mu_1^2 K + \mu_2^2)}{(1+K)} \quad (4-4)$$

$$K = \frac{N_1}{N_2} = \frac{l_1}{l_2} e^{-\beta[(E_{0,1}-E_{0,2})-(E_{R,1}-E_{R,2})]} \quad (4-5)$$

Ein mit diesem Modell vergleichbares Auswertungsverfahren ist von Abraham und Bretschneider /139/ vorgeschlagen worden, in dem aber zusätzlich zum Reaktionsfeld nach der Onsager-Theorie noch Beiträge durch Quadrupol-Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

4.3 Das Dipolmoment von Dialkylcarbonaten in der Gasphase

Die Dichte und die Permittivität von Dimethylcarbonat in der Gasphase sind im Temperaturbereich von 328 - 479 K untersucht worden /115/.

Aus den experimentellen Daten kann das Dipolmoment nicht mit dem Standardverfahren nach Debye bestimmt werden. Die an den individuellen Meßpunkten bestimmten Dipolmomentwerte zeigen im Widerspruch zur Debye-Theorie eine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur.

In der Tabelle 4.3-1 sind die experimentell bestimmten Dipolmomentwerte zusammen mit den Werten dargestellt, die mit einem Gleichgewichtsmodell erhalten werden, wobei die Reaktionsfeldbeiträge vernachlässigt werden. Der Berechnung sind die mit dem MNDO-Verfahren und in dem ab-initio-Verfahren mit verschiedenen Basissätzen ermittelten Konformationsdaten zugrunde gelegt worden.

Tab.4.3-1: Experimentell bestimmte /115/ und berechnete Dipolmomentwerte μ [Debye] von Dimethylcarbonat in der Gasphase als Funktion der Temperatur T[K].

T[K]	exp. μ (DS ^A)	berechnet mit Konformationsdaten aus				
		MNDO	STO-3G*	3-21G	4-31G	4-31G*
479.35	1.00	2.47	0.98	2.11	1.95	0.87
412.25	0.94	2.42	0.85	1.90	1.68	0.69
350.05	0.89	2.36	0.71	1.64	1.37	0.55
328.15	0.86	2.31	0.66	1.53	1.25	0.51

A: ausgewertet mit Debye-Theorie

Alle berechneten Werte zeigen eine Zunahme des Dipolmoments mit steigender Temperatur. Es bestehen aber erhebliche Diskrepanzen zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Werten.

Eine im Trend und Betrag weitgehende Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Werten wird mit den Konformationsdaten erzielt, die mit der STO-3G*- sowie der 4-31G*-Basis ermittelten worden sind.

Eine grafische Darstellung der experimentellen und der berechneten Dipolmomentwerte, die die beste Übereinstimmung zeigen, ist in Abbildung 4.3-1 gegeben.

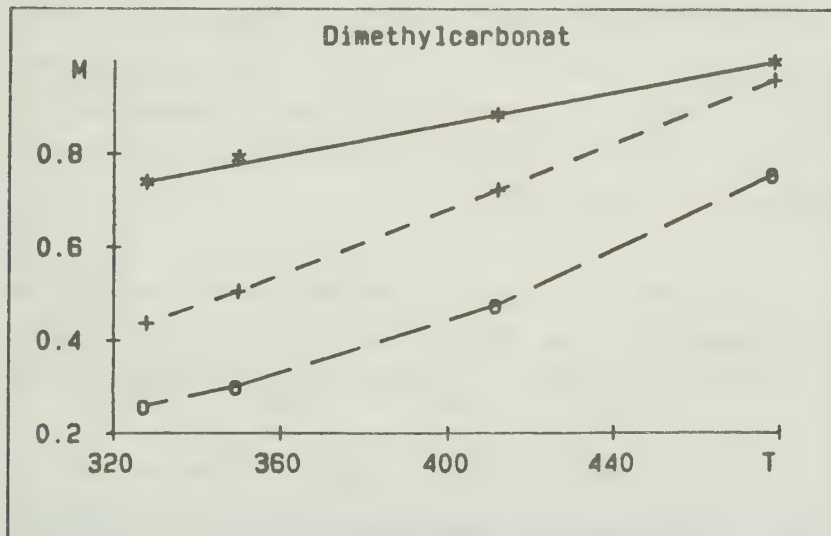


Abb. 4.3-1: Grafische Darstellung von $M = \mu^2 [D^2]$ für Dimethylcarbonat als Funktion der Temperatur $T[K]$ in der Gasphase: (*) exp., (—) Anpassung an exper. Werte, (-+-) STO-3G*-, (-o-) 4-31G*-Basis

Zur Ergänzung sind die Dipolmomentwerte aufgenommen worden, die mit dem Konformationsdatensatz ($\mu_c = 0.8$ D, $\mu_r = 2.1$ D, $E_r = 11.7$ kJ/mol, $E_c = 0.0$ kJ/mol) berechnet worden sind, mit dem die beste Anpassung an die experimentellen Werte gelingt.

Die theoretisch ermittelten Konformationsparameter stimmen mit den aus der Anpassung gewonnenen Parametern im Rahmen der für quantenchemischen Rechenmethoden zu erwartenden Güte überein. Die Temperaturabhängigkeit wird von beiden theoretischen Datensätzen überschätzt.

Eine Erklärung der Diskrepanz zwischen der berechneten und der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeit kann hier nicht gegeben werden. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Reaktionsfeldbeiträge zur Energie der Konformere, ebenso wie Entropiebeiträge nicht berücksichtigt werden. Daneben dürften die experimentellen wie die berechneten Werte einen relativ großen Fehler aufweisen.

Im Gegensatz zu den für Dimethylcarbonat berichteten Ergebnissen hängt das für Diethylcarbonat in der Gasphase experimentell bestimmte Dipolmoment nicht von Temperatur ab /124/.

Wenn das Modell für Diethylcarbonat angewendet wird, so ergibt sich auch hier eine deutliche Temperaturabhängigkeit des berechneten Dipolmoments, wie die Tabelle 4.3-2 zeigt.

Tab.4.3-2: Experimentell bestimmte /124/ und berechnete Dipolmomentwerte μ [Debye] von Diethylcarbonat in der Gasphase als Funktion der Temperatur T[K].

T[K]	exp. μ (DS ^A)	berechnet mit Konformationsdaten aus			
		MNDO	STO-3G*	3-21G	4-31G
477.05	1.07	2.52	1.03	2.17	2.00
412.85	1.06	2.45	0.87	1.96	1.75
381.65	1.06	2.41	0.79	1.84	1.60
352.65	1.06	2.36	0.70	1.72	1.45

A: ausgewertet mit Debye-Theorie

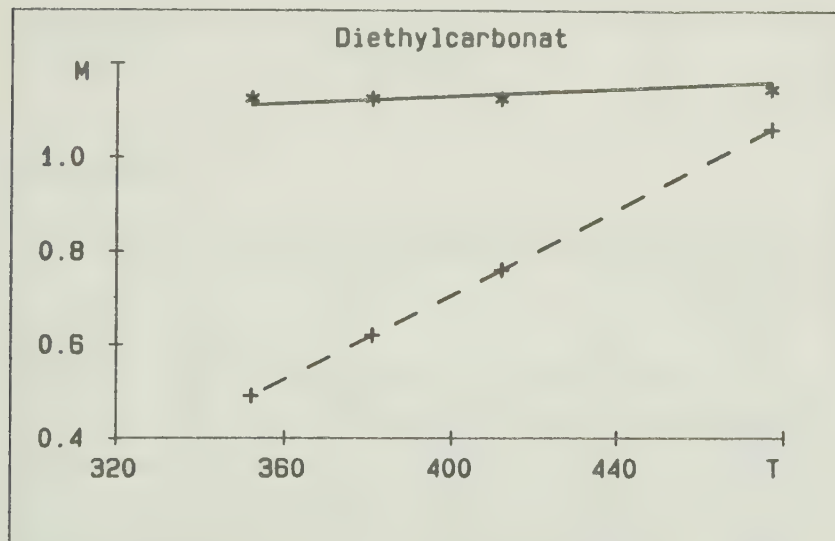


Abb. 4.3-2: Grafische Darstellung von $M = \mu^2$ [D²] für Diethylcarbonat als Funktion der Temperatur T[K] in der Gasphase: (*) exp., (—) Anpassung an exper. Werte (Daten im Text), (-+-) STO-3G*-)

Die experimentellen und die theoretischen Werte, die basierend auf den mit einer STO-3G*-Basis ermittelten Konformationsdaten berechnet worden sind, werden in Abbildung 4.3-2 zusammen mit den Werten dargestellt, die aus einer Anpassung an die experimentellen Werte erhalten werden.

Die bei der Anpassung an die experimentellen Dipolmomentwerte ermittelten Konformationsdaten sind $\mu_e = 1.0D$, $\mu_r = 1.2 D$, $E_r = 5.6 \text{ kJ/mol}$, $E_e = 0.0 \text{ kJ/mol}$.

Wie die Interpretation der Lösungsmittelabhängigkeit des Dipolmoments von Diethylcarbonat zeigen wird, wäre eine erneute experimentelle Untersuchung in der Gasphase zu wünschen, zumal die experimentellen Daten aus dem Jahr 1936 stammen.

4.4 Das Dipolmoment von Dimethylcarbonat in der reinen Flüssigkeit

Die dielektrischen Eigenschaften von flüssigem Dimethylcarbonat sind von Thiebault et al. /122/ im Temperaturbereich von 278 - 353 K untersucht worden. Sie haben die Dichte und statische Permittivität bestimmt.

Mit diesen Daten sind die Dipolmomentwerte nach den in Kapitel 2 vorgestellten Auswertungsverfahren berechnet worden. In der Auswertung wird für die Polarisierbarkeit der Wert $\alpha = 5.06 \text{ cm}^3/\text{mol}$ benutzt. Der aus dem Brechungsindex $n_D = 1.3670$ ermittelte Wert ist nach der Beziehung $\epsilon_\infty = 1.05 n_D^2$

korrigiert worden, um den Anteil der Verschiebungspolarisation zu berücksichtigen.

Die Größe der Konformere charakterisieren die Werte $\sigma_c = 4.41 \cdot 10^{-10}$ m und $\sigma_r = 4.08 \cdot 10^{-10}$ m. Sie sind aus den größten Halbachsen der Konformere, die mit den quantenchemischen Modellrechnungen erhalten werden, unter Berücksichtigung tabellierter van der Waals Radien abgeschätzt worden.

In der Tabelle 4.4-1 sind unter der Rubrik "experimentell" die mit der Debye-Theorie (DS), der Onsager-Theorie (OS) und der HNCA-Theorie (HS) berechneten apparenten Dipolmomente zusammengefaßt.

Tab.4.4-1: Experimentell bestimmte (mit Daten aus /122/) und berechnete Dipolmomentwerte μ [Debye] von flüssigem Dimethylcarbonat als Funktion der Temperatur T[K].

T[K]	experimentell			berechnet (STO-3G*)	
	$\mu(DS^A)$	$\mu(OS^A)$	$\mu(HS^A)$	$\mu(f_{os}^B)$	$\mu(f_{hs}^B)$
278.15	0.76	0.81	0.79	0.68	0.73
283.15	0.78	0.82	0.80	0.70	0.75
288.15	0.79	0.84	0.82	0.72	0.77
293.15	0.81	0.85	0.83	0.74	0.80
298.15	0.83	0.87	0.85	0.75	0.82
303.15	0.83	0.89	0.86	0.77	0.85
313.15	0.86	0.92	0.89	0.79	0.88
323.15	0.90	0.95	0.93	0.81	0.90
333.15	0.92	0.98	0.96	0.84	0.91
343.15	0.95	1.02	0.99	0.86	0.93
353.15	0.98	1.05	1.02	0.89	0.95

A: Auswertung mit Debye-(DS)-, Onsager-(OS)-, HNCA-(HS)-Theorie
 B: Gleichgewichtsmodell mit Onsager-(f_{os})-, HNCA-(f_{hs})-Reaktionsfeld

Es wird nach allen Auswertungsmethoden eine im Trend nahezu einheitliche Zunahme des Dipolmoments mit der Temperatur beobachtet. Die absoluten Werte differieren geringfügig in Abhängigkeit von der Auswertungsmethode.

Mit den in Kapitel 2 diskutierten Korrelationsfaktoren könnte man die Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments unter der Annahme erklären, daß die Dimethylcarbonatmoleküle im flüssigen Zustand eine antiparallele Dipol-Dipol-Orientierung bevorzugen. Da die intermolekulare Orientierung mit steigender Temperatur abnimmt, steigt das apparente Dipolmoment an.

Als Alternative kann man die Ergebnisse mit dem in Kapitel 4.2 vorgestellten Gleichgewichtsmodell interpretieren. Thiebault und Mitarbeiter benutzten ein ähnliches Modell, in dem sie aber die Reaktionsfeldbeiträge vernachlässigten.

Mit dem Modell werden die mittleren molekularen Dipolmomente unter Berücksichtigung von Reaktionsfeldkorrekturen berechnet, wobei die mit quantenchemischen Rechenmethoden ermittelten Dipolmomente und relativen Energien der an dem Gleichgewicht beteiligten Konformere berücksichtigt werden.

In der Tabelle 4.4-1 sind neben den experimentellen die mit dem Onsagerschen Reaktionfeld (f_{os}) bzw. dem HNCA-Reaktionsfeld (f_{rs}) berechneten apparenten Dipolmomente dargestellt. Sie werden ausgehend von den mit der STO-3G*-Basis ermittelten Konformationsdaten berechnet. Dieser Daten-

satz ist gewählt worden, da sich mit diesem Datensatz die beste Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den theoretisch berechneten relativen Stabilitäten der Konformere ergibt. Bei der Auswertung werden zwei äquivalente Formen des T-Konformers berücksichtigt.

Beide Reaktionsfeldansätze ergeben einen Anstieg des apparenten Dipolmoments mit der Temperatur. Die beste Übereinstimmung besteht zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten, wenn der Debye- oder HNCA-Ansatz benutzt wird.

Um die mit verschiedenen quantenchemischen Verfahren und Basissätzen ermittelten Konformationsdaten zu vergleichen, sind die in Tabelle 4.4-2 zusammengefaßten und in Abbildung 4.4-1 dargestellten apparenten Dipolmomente berechnet worden.

Tab.4.4-2: Experimentell bestimmte (siehe Tab. 4.4-1) und berechnete Dipolmomentwerte μ [Debye] von flüssigem Dimethylcarbonat als Funktion der Temperatur T[K].

T[K]	exp. μ (HS ^a)	μ (f _{ss} ^b) berechnet mit Konformationsdaten aus				
		MNDO	STO-3G*	3-21G	4-31G	4-31G*
278.15	0.79	3.04	0.73	3.32	3.48	0.78
283.15	0.80	3.03	0.75	3.32	3.48	0.80
288.15	0.82	3.03	0.77	3.31	3.48	0.83
293.15	0.83	3.03	0.80	3.30	3.48	0.84
298.15	0.85	3.03	0.82	3.30	3.49	0.86
303.15	0.86	3.03	0.85	3.30	3.50	0.88
313.15	0.89	3.02	0.88	3.30	3.50	0.92
323.15	0.93	3.01	0.90	3.29	3.51	0.97
333.15	0.96	3.00	0.91	3.29	3.51	1.01
343.15	0.99	3.00	0.93	3.29	3.52	1.05
353.15	1.02	2.99	0.95	3.28	3.53	1.09

A: Auswertung mit HNCA-Theorie

B: Berechnet mit HNCA-Reaktionsfeld

Nur mit den Konformationsdaten, die mit einer 4-31G*-Basis, d.h. unter Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen, berechnet worden sind, wird eine mit der STO-3G*-Basis vergleichbare Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt.

Die mit dem MNDO-Verfahren und die mit den DZ-Basen erzielten Resultate weichen sowohl im absoluten Betrag als auch in der Reproduktion des Temperaturtrends signifikant ab.

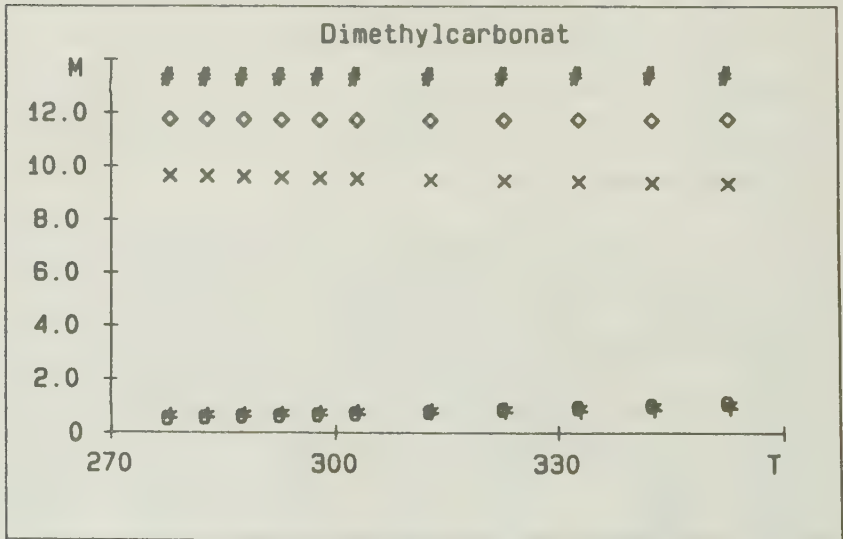


Abb. 4.4-1: Grafische Darstellung von $M = \mu^2 [D^2]$ für Dimethylcarbonat als Funktion der Temperatur $T[K]$
(*) exp., (x) MNDO-Verf., (+) STO-3G*-, (◇) 3-21G-, (#) 4-31G-, (o) 4-31G*-Basis)

Die mit dem MINDO/3-Verfahren ermittelten Konformationsdaten sind nicht herangezogen worden, da dieses Verfahren die falsche relative Stabilität der Konformere vorhersagt.

In der Abbildung 4.4-2 werden die experimentellen und die berechneten Werte, die die beste Übereinstimmung zeigen, den Werten gegenübergestellt, die man durch eine Anpassung an die experimentellen Gasphasenwerte von Dimethylcarbonat erhält.

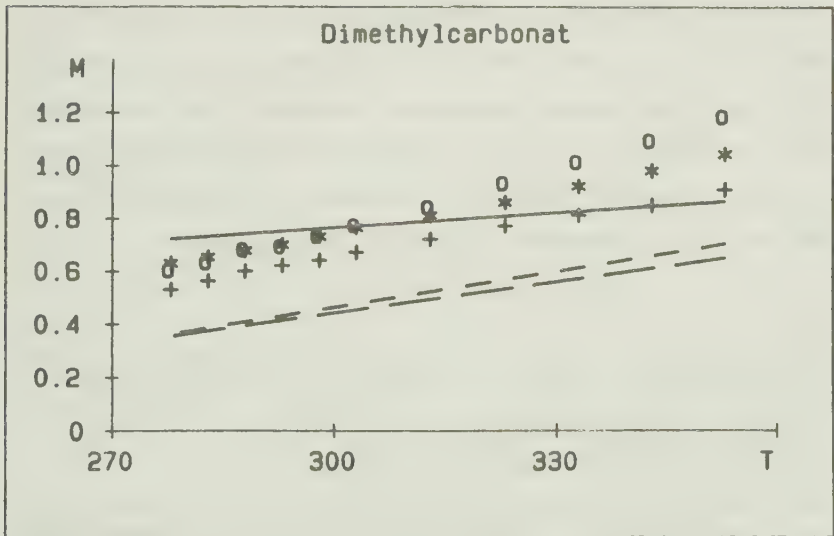


Abb. 4.4-2: Grafische Darstellung von $M = \mu^2 [D^2]$ für Dimethylcarbonat als Funktion der Temperatur $T[K]$ ((*) exp., (+) STO-3G*-, (o) 4-31G*-Basis, (—) mit Fitparametern für die Gasphasenwerte, Lit/122/: (- - -) [2 Konf.] und (— —) [3 Konf.])

Daneben sind die mit den von Thiebault et al. publizierten Daten der Konformere ($\mu_c = 0.35$ D, $\mu_r = 3.1$ D, $E_r = 10.0$ kJ/mol) berechneten Dipolmomentwerte aufgenommen worden, wobei Reaktionsfeldbeiträge zur relativen Energie der Konformere vernachlässigt werden. Wenn die Beteiligung eines dritten Konformers (trans-trans-Konformation, $\mu \approx 5$ D, $E \approx 17$ kJ/mol), wie von den Autoren gefordert, zugelassen wird, kann die relative Temperaturabhängigkeit des apparenten Dipolmoments besser wiedergegeben werden.

Eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten apparenten Dipolmomentwerte mit den im Experiment bestimmten Werten ergibt sich nur bei der Berücksichtigung des Reaktionsfeldes, wenn die mit dem 4-31G*- oder dem STO-3G*-Basissatz erhaltenen molekularen Parameter benutzt werden. Mit den Daten, die aus der Anpassung für die Gasphasenwerte erhalten werden, kann die Temperaturabhängigkeit in der reinen polaren Flüssigkeit nicht beschrieben werden.

4.5 Medieneinfluß auf das Dipolmoment der Dialkylcarbonate und Trialkylphosphate

4.5.1 Lösungsmittelabhängigkeit des Dipolmoments

Das Dipolmoment μ_{LM} , das in verdünnten Lösungen bestimmt wird, unterscheidet sich im allgemeinen von dem in der Gasphase μ_0 oder in der reinen polaren Flüssigkeit

gemessenen und variiert von einem Lösungsmittel zum anderen. Die Differenz zwischen den in verschiedenen Medien bestimmten scheinbaren Dipolmomenten wird als Lösungsmittelleffekt bezeichnet. Nach /140/ besitzt die Mehrzahl organischer Substanzen einen negativen Lösungsmittelleffekt, i.e. $\mu_{\text{LM}} < \mu_0$, und nur eine kleine Zahl zeigt einen positiven Effekt $\mu_{\text{LM}} > \mu_0$.

In der Tabelle 4.5-1 sind die bei Raumtemperatur bestimmten Dipolmomente von Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Trimethylphosphat und Triethylphosphat zusammengestellt.

Die in unpolaren Lösungsmitteln mit einem auf der Debye-Theorie beruhenden Auswertungsverfahren ermittelten Werte sind der Literatur entnommen worden. Für die reinen polaren Flüssigkeiten ist das Dipolmoment mit dem Auswertungsverfahren, das aus der HNCA-Theorie abgeleitet worden ist, basierend auf den publizierten dielektrischen und thermodynamischen Größen, berechnet worden.

Tab.4.5-1: Experimentelle Dipolmoment μ [Debye] für T=298.15 K in Abhängigkeit vom Medium

Medium	Dimethyl- carbonat	Diethyl- carbonat	Trimethyl- phosphat	Triethyl- phosphat
Cyclohexan ^E	0.73 ^A	0.84 ^A	2.78 ^C	2.80 ^D
CCl ₄ ^E	0.86 ^B	0.88 ^B	3.02 ^C	3.00 ^D
Benzol ^E	0.95 ^A	0.90 ^A	3.18 ^C	3.14 ^D
polare Flüssigkeit ^F	0.85	0.80	3.02	3.07

A: Ref./116/, B: Ref./123/, C: Ref./141/, D: Ref./79/

E: Auswertung mit Debye-Theorie

F: Auswertung mit HNCA-Theorie

Alle vier Substanzen zeigen eine deutliche Zunahme des Dipolmoments in Abhängigkeit von der Permittivität der Umgebung, d.h. einen positiven Lösungsmittelleffekt. Dieser Effekt ist für die Trialkylphosphate deutlich größer ausgeprägt als für die Dialkylcarbonate.

Die Ergebnisse verschiedener Auswertungsmethoden werden in der Tabelle 4.5-2 für Triethylphosphat dargestellt.

Neben den auf der Debye-Theorie (DS) beruhenden, sind die auf der Onsager-Theorie (OS), der bezüglich der nichtsphärischen Molekülform modifizierten Onsager-Theorie (OE) und der HNCA-Theorie (HS) beruhenden Auswertungsmethoden benutzt worden.

Die für reines Triethylphosphat erhaltenen Werte hängen von der Auswertungsmethode respektive Theorie ab. Wie in Kapitel 2 gezeigt werden konnte, entsprechen die mit dem HNCA-Ansatz erhaltenen Wert am ehesten dem Gasphasenmoment.

Tab.4.5-2: Experimentelle Dipolmomentwerte μ [Debye] von Triethylphosphat für $T=298.15$ K in Abhängigkeit vom Medium nach verschiedenen Auswertungsmethoden (experimentelle Daten /79/)

Medium	μ (DS ^A)	μ (OS ^B)	μ (HS ^C)	μ (OE ^D)
Cyclohexan	2.80	2.81	2.80	2.78
CCl ₄	3.00	3.06	3.06	3.02
Benzol	3.14	3.12	3.13	3.09
polare Komp.	2.08	3.45	3.07	3.42

A: Debye-Theorie, B: Onsager-Theorie, C: HNCA-Theorie
D: Onsager-Ellipsoid-Theorie

Die Differenz zwischen den Dipolmomentwerten, die durch den Wechsel des Lösungsmittels bedingt ist, ist größer als der durch die Wahl der Auswertungsmethode verursachte Unterschied.

Auch durch den Einsatz empirischer oder semiempirischer Korrekturverfahren kann der Lösungsmittelleffekt nicht quantitativ erfaßt werden /142/.

Wie die experimentelle und theoretische Analyse der Konformation zeigt, haben sowohl die Dialkylcarbonate als auch die Trialkylphosphate mehrere stabile Konformationen. Mit Hilfe des zuvor dargestellten Modells soll der Einfluß einer Änderung des umgebenden Mediums auf das Konformationsgleichgewicht der gelöste Moleküle untersucht werden.

4.5.2 Dialkylcarbonate

Die Reaktionsfeldbeiträge zur relativen Stabilisierung der Konformere sind für Dimethylcarbonat mit dem im Rahmen der HNCA-Theorie abgeleiteten Reaktionsfeldfaktor (f_{sg}) berechnet worden. Für die Charakterisierung der individuellen Konformere sind die mit quantenchemischen Rechenmethoden ermittelten molekularen Größen herangezogen worden.

Für die den intermolekularen Abstand charakterisierende Größe σ wird der Mittelwert aus den Werten der beteiligten Moleküle benützt. Die aus den Ergebnissen der quanten-

chemischen Rechnungen ermittelten Werte betragen für Diethylcarbonat $\sigma_r = 5.91 \cdot 10^{-10}$ m, $\sigma_e = 4.73 \cdot 10^{-10}$ m. Die Werte für die Lösungsmittelmoleküle, die man aus dem molaren Volumen erhält, betragen für Cyclohexan $\sigma = 5.65 \cdot 10^{-10}$ m, für CCl_4 $\sigma = 5.44 \cdot 10^{-10}$ m und für Benzol $\sigma = 5.30 \cdot 10^{-10}$ m. Die Polarisierbarkeit von Diethylcarbonat $\alpha = 7.36 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ist nach der für Dimethylcarbonat angegebenen Methode abgeschätzt worden.

Zur Ergänzung werden die Dipolmomentwerte für die Gasphase und für die reine polare Flüssigkeit aufgenommen, die nach dem zuvor beschriebenen Verfahren ermittelt worden sind.

Die für die verschiedenen Medien experimentell bestimmten Dipolmomentwerte werden den berechneten Werten in der Tabelle 4.5-3 gegenübergestellt.

Tab.4.5-3: Experimentell bestimmte (siehe Tab.4.5-1) und berechnete Dipolmomentwerte μ [Debye] von Dimethylcarbonat als Funktion des Mediums für $T=298.15 \text{ K}$.

Medium	exp. $\mu(f_{\text{as}}^B)$	berechnet mit Konformationsdaten				
		MNDO	STO-3G*	3-21G	4-31G	4-31G*
Gasphase	(0.83) ^A	2.26	0.58	1.37	1.07	0.46
Cyclohexan	0.73	2.99	0.77	3.17	3.33	0.80
CCl_4	0.86	3.08	0.82	3.45	3.70	0.94
Benzol	0.95	3.10	0.84	3.54	3.83	1.00
polare Flüssig.	0.85	3.03	0.80	3.29	3.48	0.86

A: extrapoliert aus den experimentellen Ergebnissen /115/

B: berechnet mit HNCA-Reaktionsfeldfaktor

Alle berechneten Werte zeigen wie die experimentell bestimmten, daß das Dipolmoment mit zunehmender

Polarisierbarkeit des Lösungsmittels ansteigt, d.h. daß durch den Einfluß der Umgebung die relative Stabilität und damit der relative Anteil der unpolaren Konformation erniedrigt wird.

Die theoretischen Konformationsdaten, die mit einer STO-3G*- oder einer 4-31G*-Basis in einem ab-initio-Verfahren ermittelt worden sind, können die absoluten Werte bzw. die relativen Änderungen des experimentellen Dipolmomentwerts in akzeptabler Güte reproduzieren.

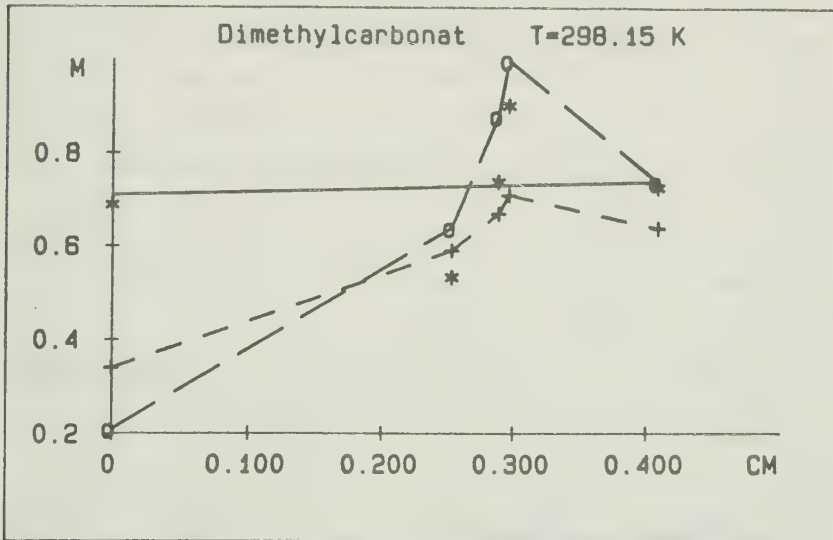


Abb. 4.5-1: Grafische Darstellung von $M = \mu^2 [D^2]$ für Dimethylcarbonat als Funktion des Clausius-Mossotti-Faktors $CM = (\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ für $T = 298.15 \text{ K}$. (*) exp., (—) mit Fitdaten für die Gasphasenwerte, (-+-) STO-3G*-, (-o-) 4-31G*-Basis

Die experimentell bestimmten und die mit der STO-3G*- und der 4-31G*-Basis berechneten Dipolmomentwerte sind in der

Abbildung 4.5-1 dargestellt. Ebenfalls sind die Dipolmomente in Abhängigkeit von der Permittivität des umgebenden Mediums angegeben, die aus den für die Gasphasenmomente angepaßten molekularen Parameter erhalten werden. Als die Permittivität ϵ am geeignetsten beschreibende Größe ist der Clausius-Mossotti-Faktor $CM = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ gewählt worden.

Die Dipolmomentwerte, die mit den an die Gasphasenwerte angepaßten Daten erhalten werden, können die experimentell ermittelte Lösungsmittelabhängigkeit nicht wiedergeben.

Die in verschiedenen Lösungsmitteln experimentell bestimmten Dipolmomentwerte von Diethylcarbonat sind in der Tabelle 4.5-4 und in der Abbildung 4.5-2 mit den berechneten Werten dargestellt. Zusätzlich sind die Bezugswerte für die Gasphase und die reine polare Flüssigkeit aufgenommen worden.

Tab.4.5-4: Experimentell bestimmte (s.h. Tab.4.5-1) und berechnete Dipolmomentwerte μ [Debye] von Diethylcarbonat als Funktion des Mediums für $T=298.15$ K.

Medium	exp. $\mu(f_{ss}^*)$	berechnet mit Konformationsdaten			
		MNDO	STO-3G*	3-21G	4-31G
Gasphase	(1.06) ^A	2.25	0.54	1.43	1.16
Cyclohexan	0.84	2.93	0.76	2.83	2.84
CCl ₄	0.88	3.03	0.80	3.08	3.20
Benzol	0.90	3.06	0.82	3.17	3.33
polare Flüss.	0.88	2.84	0.72	3.59	2.50

A: Extrapoliert aus den experimentellen Werten /124/

B: berechnet mit HNCA-Reaktionsfeldfaktor

Wie für Dimethylcarbonat wird mit allen Datensätzen aus der theoretischen Konformationsanalyse eine Zunahme des apparenten Dipolmoments mit der Polarisierbarkeit des

Lösungsmittels erhalten. Mit den Konformationsdaten, die in einem ab-initio-Verfahren mit einer STO-3G*-Basis ermittelt worden sind, können die experimentellen Dipolmomente gut reproduziert werden. Mit den für die Gasphasenmomente angepaßten Parameter kann die experimentell bestimmte Lösungsmittelabhängigkeit von Diethylcarbonat nicht beschrieben werden.

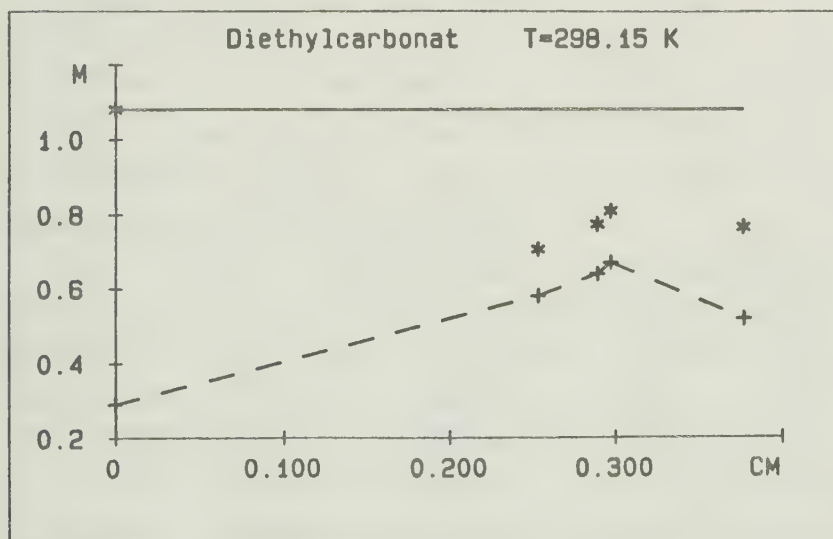


Abb. 4.5-2: Grafische Darstellung von $M = \mu^2 [D^2]$ für Diethylcarbonat als Funktion des Clausius-Mossotti-Faktors $CM = (\epsilon-1)/(\epsilon+2)$ für $T = 298.15 K$: (*) exp., (—) mit Fitdaten für die Gasphasenwerte, (---) STO-3G*-Basis

Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen, die für Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt worden ist, zeigt, daß im Widerspruch zu den Resultaten für die Gasphase der

Austausch der Methyl- gegen eine Ethylgruppe die Eigenschaften der Konformere nicht beeinflusst.

4.5.3 Trialkylphosphate

Die Lösungsmittelabhängigkeit des Dipolmoments von Trimethyl- und Triethylphosphat ist mit dem gleichen Verfahren untersucht worden.

In der Tabelle 4.5-5 und 4.5-6 sind die für verschiedene Lösungsmittel experimentell bestimmten Dipolmomentwerte der Trialkylphosphate zusammengefaßt. Basierend auf den mit verschiedenen quantenchemischen Verfahren bzw. Basissätzen ermittelten Konformationsdaten sind die Dipolmomentwerte berechnet worden, wobei man die Größen, die den intermolekularen Abstand charakterisieren, mit der für die Dialkylcarbonate beschriebenen Methode erhält. Die aus den SCF-MO-Rechnungen erhaltenen Werte betragen für Trimethylphosphat $\sigma_c = 4.64 \cdot 10^{-10}$ m, $\sigma_r = 4.57 \cdot 10^{-10}$ m und für Triethylphosphat $\sigma_c = 5.76 \cdot 10^{-10}$ m, $\sigma_r = 5.69 \cdot 10^{-10}$ m. Die Polarisierbarkeit der Alkylphosphate betragen $7.16 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für Trimethylphosphat und $10.74 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für Triethylphosphat, wobei die Verschiebungspolarisation wie für die Alkylcarbonate berücksichtigt worden ist.

Die Werte, die auf mit dem MNDO-Verfahren und mit einer STO-3G*-Basis in einem ab-initio-Verfahren ermittelten Konformationsdaten basieren, stimmen weitgehend überein.

Tab.4.5-5: Experimentell bestimmte (s.h. Tab.4.5-1) und berechnete Dipolmomentwerte μ [Debye] von Trimethylphosphat als Funktion des Mediums für T=298.15 K.

Medium	exp.	$\mu(f_{ss}^A)$ berechnet mit Konformationsdaten			
		MNDO	STO-3G*	STO-3G**	4-31G**
Gasphase	--	2.61	2.56	2.54	4.02
Cyclohexan	2.78	2.73	2.70	2.70	4.12
CCl ₄	3.02	2.75	2.72	2.72	4.12
Benzol	3.18	2.75	2.73	2.73	4.12
polare Komp.	3.02	2.80	2.77	2.77	4.14

A: berechnet mit HNCA-Reaktionsfeld

B: Konformationsdaten aus Ref./133/

Tab.4.5-6: Experimentell bestimmte(s.h. Tab. 4.5-2) und berechnete Dipolmomentwerte μ [Debye] von Triethylphosphat als Funktion des Mediums für T=298.15 K.

Medium	exp.	$\mu(f_{ss}^A)$ berechnet mit Konformationsdaten	
		MNDO	STO-3G*
Gasphase	--	2.79	2.53
Cyclohexan	2.80	2.90	2.66
CCl ₄	3.06	2.92	2.68
Benzol	3.13	2.92	2.68
polare Flüss.	3.07	2.95	2.71

A: berechnet mit HNCA-Reaktionsfeld

Sie entsprechen in Größe und Trend den experimentellen Ergebnissen. Aber die mit den Modellrechnungen erhaltenen Werte zeigen eine geringere Lösungsmittelabhängigkeit als die experimentell bestimmten.

Die deutliche Abweichung der Werte, zu deren Berechnung die mit einer 4-31G*-Basis ermittelten Konformationsdaten

eingesetzt worden sind, dürfte dadurch bedingt sein, daß die Geometrie nicht optimiert wurde.

Die berechneten Dipolmomentwerte zeigen wie im Falle der Alkylcarbonate, daß in der Gasphase ein kleinerer Wert des Dipolmoments zu erwarten ist als in der polaren Flüssigkeit oder in verdünnten Lösungen der polaren Verbindung.

Während die für verdünnte Lösungen in Cyclohexan experimentell bestimmten und berechneten Werte übereinstimmen, weichen sowohl die für die anderen Lösungsmittel als auch für die reine polare Flüssigkeit berechneten Werte deutlich von den experimentell bestimmten ab.

Um die Konzentrationsabhängigkeit des apparenten Dipolmoments zu beschreiben, sind in der Abbildung 4.5-3 die Werte der Korrelationsfaktoren g dargestellt, die man mit dem HNCA-Ansatz aus den experimentellen Daten für die Mischungen von Triethylphosphat mit Cyclohexan erhält (s.h. Kap. 2.4.6). Daneben sind die Korrelationsfaktoren, die man mit verschiedenen Konformationsdatensätzen unter Berücksichtigung des HNCA-Reaktionsfeldes berechnet, aufgenommen worden. Die berechneten Korrelationsfaktoren werden mit der Relation zwischen den apparenten μ und dem permanenten Dipolmoment μ_0 $g = \mu^2 / \mu_0^2$ bestimmt. Für den Wert des permanenten Moments von Triethylphosphat ist das mit verdünnten Lösungen in Cyclohexan bestimmte Dipolmoment $\mu = 2.80$ benutzt worden.

Beide theoretische Konformationsdatensätze können die experimentelle Konzentrationsabhängigkeit des apparenten

Dipolmoments nicht beschreiben. Eine Anpassung an die experimentellen Werte gelingt mit den Konformationsdaten: $\mu_e=0.4$ D, $\mu_r=3.65$ D, $E_e=0.0$ kJ/mol, $E_r=4.4$ kJ/mol.

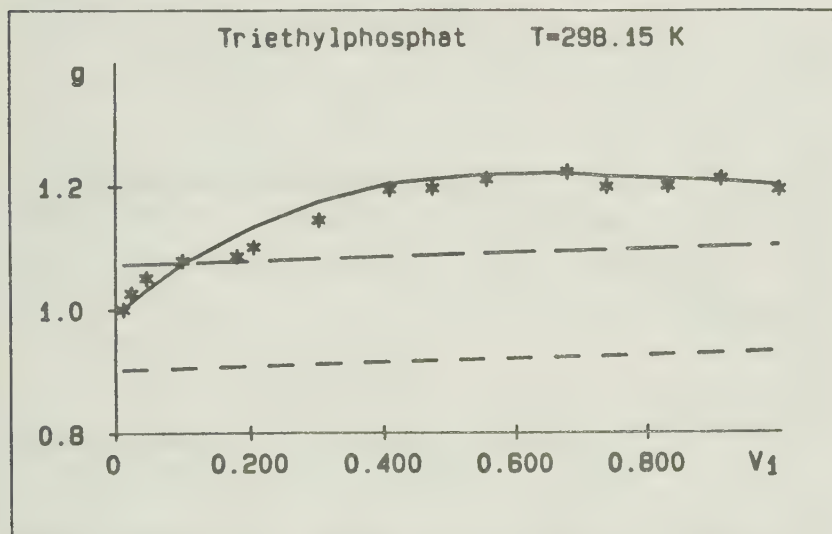


Abb. 4.5-3: Darstellung des Korrelationsfaktors g (HNCA-Theorie) als Funktion des Volumenbruchs v_1 für Triethylphosphat + Cyclohexan: (*) exp., (—) Anpassung an exp. Werte, berechnet mit MNDO-Daten (- -), STO-3G*-Daten (- · -)

Die relative Stabilität der Konformere, die mit der Anpassung erhalten wird, entspricht der von Stockhausen et al./130/ aus dem Mikrowellenspektrum bestimmten. Die Änderung der relativen Stabilität zeigt, daß in der Flüssigkeit andere, z.B. Entropiebeiträge die relative Energie der Konformere beeinflussen. Diese Anteile werden von den quantenchemischen Rechenverfahren nicht erfaßt.

Wie die Abbildung 4.5-4 zeigt, können auch die Konformationsdaten, mit denen die Konzentrationsabhängigkeit

des apparenten Dipolmoments in Cyclohexan erfaßt wird, den Lösungsmittelleffekt für die anderen unpolaren Mischungskomponenten nur qualitativ beschreiben.

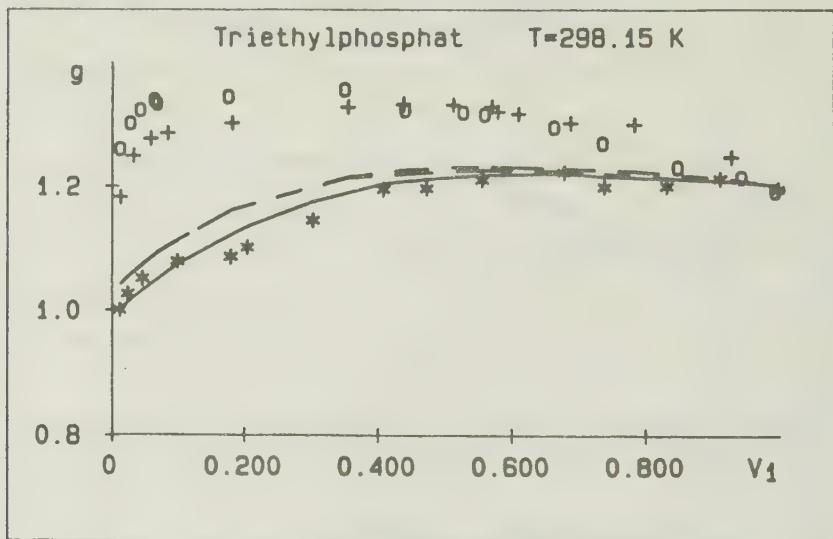


Abb. 4.5-4: Darstellung des experimentell bestimmten und des mit den Anpassungsgrößen berechneten Korrelationsfaktors g (HNCA-Theorie) als Funktion des Volumenbruchs v_1 für Triethylphosphat + Cyclohexan: (*) exp. (—) berechnet, +CCl₄: (+)exp. (- -)berechnet, +Benzol: (o)exp. (- - -)berechnet

Dieser Unterschied könnte durch Fehler bei der Berechnung der relativen Stabilität der Konformere oder deren Dipolmomentwerte bedingt sein, da nicht auszuschließen ist, daß mit den eingesetzten Rechenmethoden die elektronische Struktur nicht mit hinreichender Genauigkeit für unsere Fragestellung berechnet wird.

Andererseits ist es fraglich, ob der Lösungsmittel-effekt für die Alkylphosphate durch die Reaktionsfeldbeiträge zur relativen Stabilität der Konformere hinreichend erfaßt wird.

Ein Zusammenspiel von Packungseffekten und Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen könnte sowohl die freie Enthalpie als auch die Dipolmomente der solvatisierten Konformere modifizieren. In der Literatur werden für andere phosphororganische Verbindungen Ergebnisse berichtet /77,78/, die auf spezifische Wechselwirkungen sowohl in den reinen polaren Flüssigkeiten als auch mit den Lösungsmittelmolekülen von CCl_4 und Benzol hinweisen.

Eine Überprüfung der theoretischen Konformationsdaten könnte zur Klärung dieser Frage beitragen.

4.6 Zusammenfassung

Um den Einfluß des Konformerengleichgewichts auf die makroskopischen dielektrischen Eigenschaften zu untersuchen, ist ein Modell entwickelt worden, mit dem die Temperatur- und Medienabhängigkeit des experimentell bestimmten Dipolmoments analysiert werden kann.

Mit dem Modell können die experimentellen Ergebnisse bestätigt werden, die für Alkylcarbonate im flüssigen und im gasförmigen Zustand einen höheren Anteil der unpolareren G-Konformation nachweisen. Sowohl durch Temperaturerhöhung als

auch durch den Übergang vom Gas zur Flüssigkeit wird das Konformerengleichgewicht der Alkylcarbonate in Richtung der instabileren, polareren T-Konformation verschoben.

Die für Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat in der Gasphase berechneten Dipolmomentwerte zeigen einen zu großen Temperatureinfluß. Die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments in flüssigem Dimethylcarbonat kann in halbquantitativer Übereinstimmung bestätigt werden, wenn in den Auswertungsmodellen die dielektrischen Eigenschaften mit der HNCA-Theorie erfaßt werden. Es müssen keine Konformationen berücksichtigt werden, deren Existenz durch die theoretische Konformationsanalyse nicht belegt werden kann.

Die detaillierte Untersuchung des Medieneinflusses zeigt, daß die mit der HNCA-Theorie ermittelten Energiebeiträge durch das Reaktionsfeld entscheidenden Einfluß auf die relative Stabilität der Konformere haben. Da die Reaktionsfeldbeiträge proportional zum Quadrat der Dipolmomente der Konformere sind, stabilisieren sie die polarere Konformation. Die Veränderung der Konformeranteile bedingt einen positiven Lösungsmittelleffekt.

Der Lösungsmiteleinfluß wird für die Alkylcarbonate richtig wiedergegeben, während er für die Alkylphosphate nur zum Teil erfaßt wird. Mit den quantenchemischen Rechnungen können die Dipolmomentwerte nur mit einer Genauigkeit bestimmt werden, so daß der im Betrag vergleichbare Lösungs-

mitteleffekt für die Alkylphosphate nur qualitativ richtig erfaßt wird.

Für die Alkylphosphate können weder in der reinen Flüssigkeit noch als verdünnte Lösungen in CCl_4 und Benzol spezifische intermolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen werden.

Wie gezeigt worden ist, können die Ergebnisse quantenchemischer Modellrechnungen mit klassischen Auswertungsmethoden erfolgreich zur Konformationsanalyse eingesetzt werden.

Mit der hier vorgestellten Methode könnte der Lösungsmiteleinfluß auf die Konformation anderer Verbindungen, z.B. Proteine, untersucht werden. Hierfür wäre vorrangig eine Erweiterung der dielektrischen Theorien nötig, um den Einfluß polarer Lösungsmittelmoleküle, z.B. Wasser, beschreiben zu können.

5 Experimenteller Teil

5.1 Wahl des Meßverfahrens

Um die Temperatur- und Dichteabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten zu untersuchen, müssen neben der Permittivität auch die p,V,T -Daten bekannt sein.

Die beste Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Meßgrößen ist dann erzielbar, wenn die Permittivität und die Dichte simultan in einer Apparatur gemessen werden. Bei einer separaten Bestimmung beider Eigenschaften tragen sowohl die individuellen Meßfehler der verschiedenen Meßmethoden, als auch Änderungen der Substanzeigenschaften, da die Proben verschieden vorbehandelt sein können, zum Gesamtfehler bei. Darüberhinaus gibt es nur eine begrenzte Zahl von Permittivitäts- und p,V,T -Daten, die sich über den gleichen Zustandsbereich erstrecken.

Um den Einfluß der zusätzlichen Fehler zu vermeiden, war das Ziel dieser Arbeit, eine Apparatur aufzubauen, die die gleichzeitige Messung der Permittivität und der Dichte von Gasen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen gestattete. Hierfür waren bekannte Meßverfahren in geeigneter Weise zu kombinieren und abzuändern.

Kapazitätsmessungen sind eine präzise und mit vergleichbar kleinem experimentellen Aufwand zu verwirklichende Methode, um die Permittivität fluider Systeme

zu bestimmen. Als Meßzelle dienten zwei starr in ein Ölbad eingebaute, abgeschirmte Zylinderkondensatoren, die sich durch eine hohe mechanische Stabilität und kleine Streukapazitäten auszeichneten. Mit einer Dreipol-Anordnung konnte der Einfluß reduziert werden, den die Kapazitäten der Zuleitungen auf die Messung haben.

Die Dichtemessung erfolgte mit einem Schwingungsdichtemeßgerät.

Es wurde ein isothermes Meßverfahren gewählt, da sich ein Druckgleichgewicht schneller wieder einstellt. Beginnend mit dem komprimierten Medium wurde die Dichte durch schrittweise Expansionen verringert. Die zu untersuchende Substanz kam innerhalb der Meßapparatur nur mit den Werkstoffen Edelstahl und Teflon in Kontakt.

5.2 Beschreibung der Meßapparatur

5.2.1 Gesamtaufbau

Der Aufbau der verwendeten Meßapparatur ist in der Abb.52-1 schematisch dargestellt.

Den Kern der Meßanordnung bildet der Meßkondensator, der aus zwei symmetrischen Zylinderkondensatoren (K_A) und (K_B) besteht. Die beiden Kondensatoren sind über Koaxialkabel mit einer Meßbrücke verbunden, mit der die Kapazitätsmessung erfolgt. Die Bestimmung der Dichte erfolgt mit der Dichte-

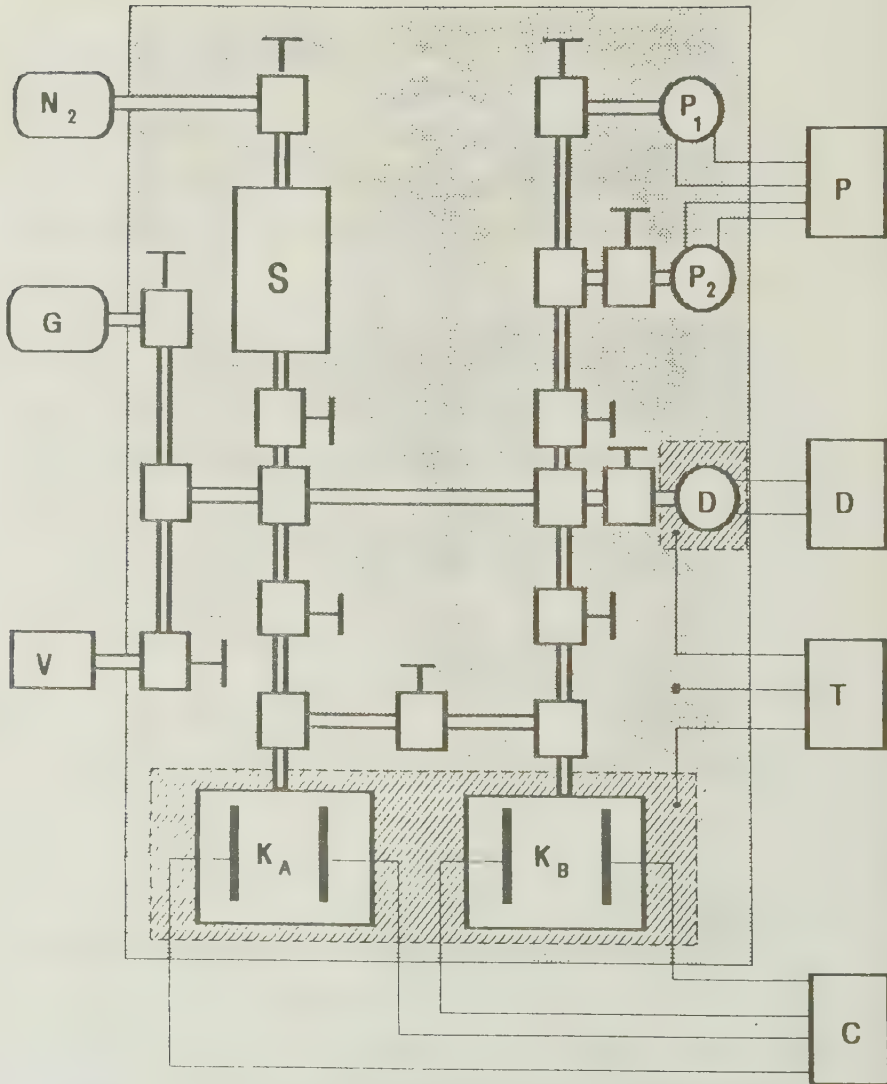


Abb. 5.2-1: Schematische Darstellung der Meßapparatur

meßzelle (D), an die eine Auswerteeinheit angeschlossen ist. Der Druck wird mit den Druckaufnehmern (P_1) und (P_2) gemessen. Sie unterscheiden sich durch den Meßbereich.

Über die Ventile des Systems können wahlweise der Gasvorrat (G) oder die Vakuumpumpe (V) angeschlossen werden, um die Apparatur zu füllen oder zu evakuieren. Das eingefüllte Gas wird mit dem Druckerhöhungsteil komprimiert, der aus einem Stickstoffvorrat (N_2) und einem mit Öl gefüllten Separator (S) besteht, so daß das den Druck erzeugende Medium von der Probensubstanz getrennt ist.

Die einzelnen Teile der Anlage sind durch im Handel erhältliche Edelstahlrohre (Werkstoff-Nr. 1.4301) und Kreuz- bzw. T-Verbindungsstücke (Fa. Swagelok, Werkstoff-Nr. 1.4401) miteinander verbunden. Um die verschiedenen Meßstellen voneinander abzutrennen, werden Absperrventile (Fa. Whitey, Typ 1KS6MM) aus Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4401) benutzt. Der Aufbau des Meßsystems erfolgte symmetrisch in Bezug auf die Volumina der beiden Meßkammern des Kondensators. Die Anordnung der Ventile gestattet eine separate Füllung und Evakuierung der Kammern.

Sowohl die Druckaufnehmer als auch die Meßkondensatoren und die Verbindungsteile befinden sich in einem thermostatisierten Bad, dessen Temperatur ein Einhängethermostat konstant hält. Umwälzthermostaten temperieren zusätzlich den Meßkondensator und die Dichtemeßzelle. Die Messung

der in den Bädern herrschenden Temperaturen erfolgt mit Widerstandsthermometern.

Die Meßapparatur wurde so ausgelegt, daß mit ihr Messungen im Temperaturbereich ca. 270 - 370 K und bei Drücken bis zu ca. 20 MPa möglich sind.

Der Meßkondensator, der wichtigste Teil der Meßeinrichtung, wird im nächsten Kapitel beschrieben.

5.2.2 Der Meßkondensator

Für die Konstruktion des Meßkondensators sind folgende Gesichtspunkte berücksichtigt worden:

- Dreipol-Anordnung (Schutzringelektroden),
- konstante Leerkapazität,
- chemische Resistenz aller Materialien, die mit der Probe in Kontakt kommen,
- thermische und mechanische Stabilität,
- hohe thermische Leitfähigkeit der Materialien,
- Füllen, Leeren und Reinigen in einem geschlossenen System,
- kleines Füllvolumen,
- variabler Meßbereich.

Als Meßkondensator wurden zwei Kondensatoren verwendet, die starr miteinander verbunden waren. Der Meßkondensator ist in der Abbildung 5.2-2 dargestellt.

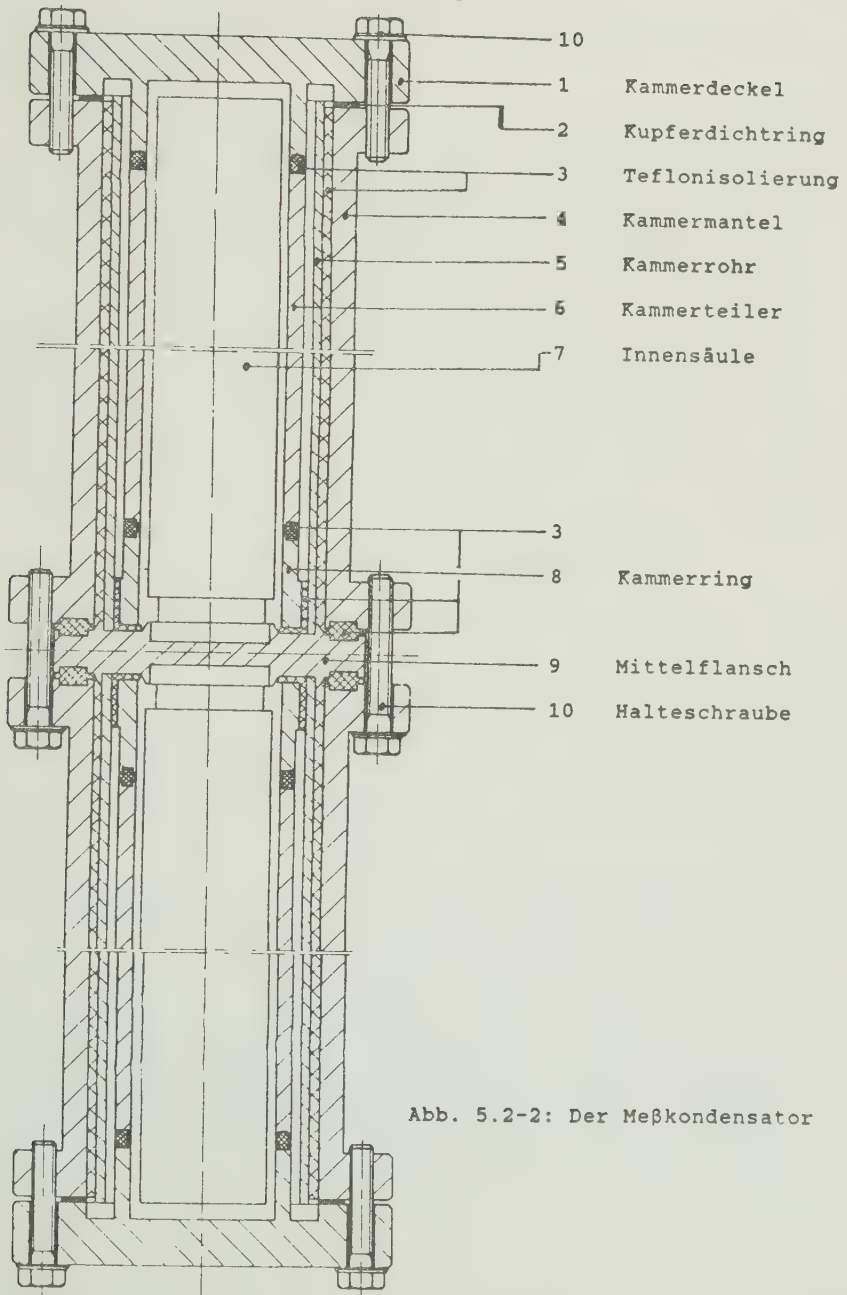


Abb. 5.2-2: Der Meßkondensator

Als Geometrie wurde die eines Zylinderkondensators gewählt, da diese Symmetrie eine gute thermische und mechanische Stabilität garantiert. Der Kondensator wurde aus Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4301) und Teflon angefertigt, um die Forderung bezüglich chemischer Resistenz zu erfüllen. Da beide Zylinderkondensatoren den gleichen Aufbau haben, soll im Folgenden nur einer stellvertretend beschrieben werden.

Der Kammerdeckel (1) und der Kammermantel (3) schirmen den Meßraum gegen äußere Einflüsse ab. Die Abdichtung erfolgt mit einem Kupferdichtring (2) zwischen dem Deckel und dem Mantel sowie mit einer Teflonisolierung (3) zwischen dem Mantel und dem Mittelflansch (9).

Die innere Elektrodenanordnung besteht aus dem Kammerrohr (5) (Länge 255 mm) und der Innensäule (7) (Länge 258 mm, Durchmesser 40 mm), die zusammen eine Kondensatorelektrode bilden und dem Kammerteiler (6) (Länge 200 mm, Wandstärke 5 mm) als Gegenelektrode. Die Schutzringelektroden bestehen aus dem Kammering (8) (Länge 30 mm) und dem Ring am Kammerdeckel (Länge 30 mm), der in den Raum zwischen Innensäule und Kammerrohr ragt. Die verschiedenen Bauteile werden durch Teflonringe elektrisch voneinander isoliert und in der Position gehalten.

Um die beiden Schutzringelektroden elektrisch leitend zu verbinden, ist ein Metallstift, den eine Teflonmanschette umschließt, in den Kammerring eingeschraubt. Er wird über vertikale Bohrungen im Kammerrohr und Kammermantel nach außen geführt. Eine Einschraubverschraubung, die in den

Kammermantel eingelassen ist, dichtet die Durchführung nach außen ab.

Der elektrische Anschluß der einen Elektrode erfolgt mit einer BNC-Kupplung, die in den Mittelflansch eingelassen ist. Der Anschluß der Gegenelektrode erfolgt über einen in den Kammerteiler eingeschraubten Metallstift. Der mit Teflon ummantelte Stift wird durch eine axiale Bohrung im Kammerdeckel nach außen geführt. Eine in den Kammerdeckel eingelassene Einschraubverschraubung gewährleistet die Abdichtung nach außen. Koaxialkabel, deren Leiter mit den Meßelektroden und deren Abschirmung mit den Schutzringelektroden und dem Kammermantel verbunden sind, stellen die elektrische Verbindung zur Meßbrücke her.

Mit den Halteschrauben (10) werden nach dem Zusammenbau alle Teile in ihrer Position fixiert. Ein Rohr, das in eine axiale Bohrung im Kammerdeckel eingeschweißt ist, und vertikale Bohrungen in den Schutzringelektroden gewährleisten einen schnellen Substanzeintritt und eine homogene Verteilung.

Die Meßzelle ist in einer waagerechten Lage starr auf einer Halterung befestigt, so daß sie sich in der Mitte des thermostatisierten Bades befindet.

Die beiden Meßkammern haben ein Volumen von ca. 250 cm³. Die Vakuumkapazitäten der beiden Zylinderkondensatoren betragen 190.92 pF bzw. 191.39 pF bei 298.15 K.

5.3 Substanzen

Um die im vorangehenden Kapitel beschriebene Apparatur zu erproben, wurde als Testgas Stickstoff gewählt, das in einer hohen Reinheit vorlag und sowohl die Dichten als auch die Permittivitäten im Untersuchungsbereich schon ausgemessen waren (/143/ und dort angegebenen Referenzen).

Die Auswahl der polaren Gase, für die Temperatur- und Dichteabhängigkeit bestimmt werden sollte, erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten:

- es sollten polare Substanzen sein, die sich in der Molekülform und im Dipolmoment unterscheiden,
- der Untersuchungsbereich sollte einen Teil des überkritischen Zustandsbereichs der Gase erfassen,
- die Virialkoeffizienten und die dielektrischen Virialkoeffizienten sollten zumindestens zum Teil vermessen sein, um eine unabhängige Kontrolle der Apparatur zu ermöglichen,
- die Gase sollten in einer hohen Reinheit vorliegen.

Von den zur Verfügung stehenden Gasen haben wir Trifluormethan und Chlortrifluormethan gewählt, die eine große Bedeutung als großtechnische Kühlmittel haben und im Mittelpunkt einer Reihe von wissenschaftlichen Untersuchungen standen. Beide Gase erfüllen die geforderten physikalischen Bedingungen. Trifluormethan hat die kritischen Daten /144/: $T_c = 299.5 \text{ K}$, $p_c = 4.87 \text{ MPa}$, $d_c = 0.527 \text{ g/cm}^3$. Chlortrifluormethan

hat die kritischen Daten /144/: $T_c=302.0$ K, $p_c=3.86$ MPa, $d_c=0.581$ g/cm³.

Mehrere Arbeitsgruppen haben sowohl die Virialkoeffizienten als auch die dielektrischen Virialkoeffizienten der Gase in dem zu untersuchenden Temperaturbereich bestimmt, so daß zuverlässige Vergleichswerte vorliegen.

Die Gase wurden von der Firma Messer-Griesheim, Duisburg geliefert. Der Hersteller gab folgende Reinheitsstufen für die Gase an: >99.999 % (Stickstoff), >99.8 % (Trifluormethan, >99.8 % (Chlortrifluormethan). Die Gase wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

5.4 Durchführung der Messung

5.4.1 Temperierung und Temperaturmessung

Ein Umwälzthermostat (Fa. Lauda, Modell RCS 6-D) temperierte mit dem Thermostatisieröl "Ultra-Therm 200 K" (Fa. Lauda) im Durchfluß den Meßkondensator, der sich in einem geschlossenen Behälter befand, auf ± 0.02 K bei 303.15 K (± 0.05 K bei 343.15 K). Die Dichtemeßzelle wurde von einem Umwälzthermostaten (Fa. Lauda, Modell CS 6-D), dessen Kühlkreislauf durch einen Umwälzthermostaten (Fa. Haake, Modell FE 2) auf ± 0.1 K vortemperiert wurde, mit Wasser im Durchfluß auf ± 0.01 K (± 0.05 K) temperiert. Die Temperierung des Wasserbades, in dem sich neben den

Druckaufnehmern auch der Behälter mit dem Meßkondensator und die Verbindungselemente der verschiedenen Meßstellen befanden, erfolgte mit einem Einhängethermostaten (Fa. Lauda, Modell S1), der eine Temperaturstabilität von ± 0.05 K (± 0.1 K) gewährleistete.

Die Temperatur wurde in den Bädern mit Platin-Widerstandsthermometern (Fa. Lauda, Modell Pt 70) gemessen und von einem Digital-Thermometer (Fa. Lauda, Modell R42/2dD) angezeigt. Die maximale Auflösung des Digital-Thermometers betrug in dem untersuchten Temperaturbereich ± 0.01 K. Diese Kombination wurde bei 298.15 K mit einem geeichten Quecksilberthermometer kalibriert.

5.4.2 Druckmessung

Die Probengase wurden durch den Überdruck eines mit ihnen in Kontakt stehenden Stickstoffvorrats komprimiert. Ein mit Öl (Fa. Mobil Oil, Mobiltherm 605) gefülltes U-Rohr diente als Separator zwischen den Gasen.

Zur Druckmessung wurden 2 Präzisionsdruckaufnehmer (Fa. Ticon, Modell GP 21) mit integriertem Meßverstärker und eine Anzeige- und Auswerteeinheit (Fa. Ticon, Modell PDC 8004) eingesetzt. Die Meßbereiche der Druckaufnehmer betragen 0 - 10 MPa und 0 - 1 MPa (Güteklasse 0.15). Für den Druckaufnehmer mit dem größeren Meßbereich garantierte der

Hersteller eine Reproduzierbarkeit der Druckwerte von ± 0.015 MPa.

5.4.3 Dichtemessung

5.4.3.1 Meßprinzip

Um die Dichte zu bestimmen, wurde ein mechanisches Schwingungsdichtemeßgerät der Firma Paar-Heraeus benutzt, das aus einer Meßzelle (Modell DMA 512) und einer Auswerteeinheit (DMA 60) besteht.

Die Meßzelle ist ein Sondertyp, der Dichtemessungen in einem Dichtebereich von 263 - 423 K und bei Drücken bis zu 40 MPa ermöglicht. Sie besteht aus einem Meßschwinger mit einer Gegenmasse und einem Erregerverstärker. Der Meßschwinger ist ein Stahlrohr, das in einem im Durchfluß thermostatisierbaren Messinggehäuse untergebracht ist. Der separate Auswerteteil ist ein digitaler Periodenmesser, der die Dauer der Schwingungen durch Vergleich mit einem Quarzzeitnormal mißt. Die Auflösung wird durch die Anzahl der Schwingungen bestimmt, die in einem Meßzyklus für den Vergleich mit der Zeitbasis herangezogen werden.

Bei der auch als Biegeschwingermethode bezeichneten Meßmethode wird die Eigenschwingung eines U-Rohres elektronisch angeregt und die Schwingungsdauer gemessen. Für die Schwingungsdauer t des Rohres gilt unter der Annahme, daß

das schwingende System wie ein harmonischer Oszillator behandelt werden kann.

$$t = 2 \pi [(M + d V)/C]^{1/2} \quad (5-1)$$

Hierbei ist C eine apparative Kraftkonstante, M die Masse und V das Volumen des U-Rohres sowie d die Dichte der Substanz, die sich in dem Rohr befindet.

Mit den Gerätekosten a und b folgt für den Zusammenhang zwischen der Dichte und dem Quadrat der Schwingungsdauer in erster Näherung folgende lineare Beziehung.

$$t^2 = a + b d \quad (5-2)$$

5.4.3.2 Auswertungsmethode

Die von der Temperatur und dem Druck abhängenden Apparatekonstanten können bestimmt werden, indem man die Schwingungsdauer für zwei Substanzen bekannter Dichte als Funktion der Temperatur und des Drucks ermittelt.

Da Testmessungen ergaben, daß die Apparatekonstanten deutliche Alterungseffekte zeigten, wurde eine alternative Auswertungsmethode entwickelt.

Unter der Annahme, daß die Apparatekonstante a nur von der Temperatur und b sowohl von der Temperatur als auch vom Druck abhängt, kann mit der Schwingungsdauer t_0 für die

evakuierte Meßzelle die Gleichung (5-2) vereinfacht werden zu:

$$t^2 - t_0^2 = \Theta = b(p, t) d \quad (5-3)$$

Bei konstanter Temperatur wird für die Beschreibung der Druckabhängigkeit von b eine Potenzreihe angesetzt.

$$b(p) = b_0 + b_1 p + b_2 p^2 + \dots \quad (5-4)$$

Aus der Virialgleichung (2-1) erhält man durch Reihenumkehr, wie in Gleichung (2-6) angegeben, die Dichte als Funktion des Drucks und der Temperatur.

$$d = p m / (RT) - B/m [p m / (RT)]^2 + [(B^2 - C)/m^2] [p m / (RT)]^3 + \dots \quad (5-6)$$

Wobei m die molare Masse ist, B und C sind der 2. und 3. Virialkoeffizient. Werden die Gleichungen (5-5) und (5-6) in die Gleichung (5-4) eingesetzt, so folgt nach entsprechendem Umformen:

$$\begin{aligned} \Theta RT / (p m) = & b_0 + [b_1 - b_0 B / (RT)] p + \\ & + [b_2 - b_1 B / (RT) - b_0 (C - B^2) / (RT)^2] p^2 + \dots \end{aligned} \quad (5-7)$$

Die Druckkoeffizienten der Apparatekonstanten b sind aus der Druckabhängigkeit der Schwingungsdauer bei bekannten Substanzsummengrößen bestimmbar.

5.4.3.3 Genauigkeit der Dichtewerte

Der Hersteller gibt für die eingesetzte Dichtemeßzelle einen Temperaturkoeffizienten $k_T = 0.0025 \text{ g/cm}^3/\text{K}$ und einen Druckkoeffizienten $k_P = 0.00018 \text{ g/cm}^3/\text{MPa}$ an. Mit den

Fehlern, die bei der Druckmessung und Temperierung der Dichtemeßzelle auftreten, folgt für den Fehler, den die Dichtewerte haben: $\delta d \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ für $T = 303.15 \text{ K}$ und $\delta d \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ für $T = 343.15 \text{ K}$.

Werden die Dichtewerte, die wir für Stickstoff bei den Temperaturen 296.7 K und 313.15 K und bei Drücken bis ca. 9 MPa ermittelten, mit den von Oudemans angegebenen Werten /143/ verglichen, so folgt für den Fehler der Dichtemeßwerte: $\delta d \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ für $p \leq 5 \text{ MPa}$ und $\delta d \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ für $p \geq 5 \text{ MPa}$. Die Messungen werden mit der zuvor dargestellten Methode ausgewertet, da es sich zeigte, daß sich die Apparatekonstanten zwischen verschiedenen Meßreihen änderten.

Eine Liste der Apparatekonstanten, die für die verschiedenen Meßreihen erhalten wurden, befindet sich im Anhang A1.

5.4.4 Permittivitätsmessung

5.4.4.1 Meßprinzip

Die Permittivität ϵ gibt den Betrag an, um den sich die Vakuumkapazität C_0 eines Kondensators gegebener Geometrie durch das Einbringen eines Dielektrikums erhöht.

$$\epsilon = C/C_0 \quad (5-8)$$

Die wichtigsten Größen, von denen die Permittivität abhängt, sind neben den thermodynamischen Variablen die

Frequenz und die Intensität des elektrischen Feldes. Die Auswahl der Meßmethode wird in erster Linie durch die Frequenz bestimmt /145/. Bei kleinen bis mittleren Frequenzen (100 Hz bis 100 MHz) ist die Definitionsgleichung die Grundlage der Messung.

Bei der Kapazitätsmethode wird die Kapazität C eines vollständig mit einem Dielektrikum gefüllten Kondensators bei der Temperatur T und dem Druck p gemessen. Die Vakuumkapazität des Kondensators wird bei der gleichen Temperatur bestimmt. Für die Auswertung wird vorausgesetzt, daß die Geometrieänderung des Kondensators, die durch den Druckeinfluß hervorgerufen wird, aus den Eigenschaften der zum Bau benutzten Materialien berechenbar ist.

Schaltkapazitäten, die durch die Zuleitungen und Anschlüsse bedingt sind, beeinflussen beide Kapazitätsmessungen. Diese Beiträge können durch eine Dreipol-Anordnung beseitigt werden, wenn die Abschirmungen der Kondensatorelektroden und Zuleitungen mit der Meßbrücke verbunden werden.

Um Polarisierungseffekte an den Kondensatorelektroden zu verringern, die durch die Eigenleitfähigkeit der polaren Verbindung und elektrolytische Verunreinigungen hervorgerufen werden, erfolgen die Kapazitätssmessungen mit einer Wechselspannung. Die hierbei bestimmte Impedanz ist eine Kombination aus Kapazität und Leitfähigkeit der Probe. Die allein interessierende Kapazität kann mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes berechnet werden.

5.4.4.2 Meßbrücke

Zur Impedanzmessung wurde eine selbstabgleichende Differentialübertragerbrücke (Fa. Wayne Kerr, Modell B331 II) benutzt.

Die Hauptteile der Brücke sind der Brückennukleus, ein Oszillator, ein Feedbackverstärker, zwei phasenempfindliche Detektoren und ein Netzteil. Eine Standardspannung wird über einen Spannungstransformator und die Zuleitungen an das zu bestimmende Objekt gelegt. Der resultierende Strom wird über einen Stromtransformator in den Feedbackverstärker eingespeist. Der Ausgang des Verstärkers ist seinerseits so an den Stromtransformator angeschlossen, daß dessen Ausgangssignal den durch den Originalstrom im Transformator verursachten Fluß aufhebt und der Brückenabgleich gegeben ist.

Das Ausgangssignal des Feedbackverstärkers besteht aus zwei Komponenten, die der Kapazität und der Leitfähigkeit des Testobjekts direkt proportional sind. Mit Hilfe der beiden phasenempfindlichen Detektoren wird deren Wert bestimmt.

Als meßtechnische Anwendung ergibt sich aus dem Brückenaufbau, daß die Durchgangsimpedanz von Dreipolen auch dann exakt gemessen werden kann, wenn es beträchtliche Parallelimpedanzen gibt. Da die Abschirmung der Zuleitungen und der Schutzring an der neutralen Transformatorenverbindung im abgeglichenen Zustand auf dem gleichen Potential liegen,

kann die Durchgangsimpedanz eines Schutzringkondensators genau bestimmt werden

Die Brücke enthält einen Kapazitätsstandard und drei Leitfähigkeitsstandards hoher Stabilität, die jeweils über Transformatoren an den Brückennukleus angeschlossen sind. Mit Hilfe der Änderung der Windungszahl, über die die Standards angeschlossen sind, ist ein Meßbereich von 1 pF bis 0.01 mF bzw. 100 mS bis 10 nS zugänglich.

In einem Frequenzbereich von 200 Hz bis 20 kHz kann die Meßbrücke verwendet werden. Der eingebaute Frequenzgenerator ermöglicht Messungen bei der Frequenz 1592 Hz. Ein externer Generator und Detektor müssen benutzt werden, wenn bei einer anderen Frequenz gearbeitet werden soll.

Die hier dargestellten Untersuchungen wurden bei der festen Frequenz vorgenommen.

5.4.4.3 Korrekturmethoden

Aus den Impedanzmessungen kann die Permittivität der Probe nur dann richtig bestimmt werden, wenn deren Leitfähigkeit und die elektrischen Eigenschaften der Meßanordnung berücksichtigt werden.

Eine Kapazität mit Verlustanteilen ist in dem vereinfachten Ersatzschaltbild in Abbildung 5.4-1 durch eine Parallelschaltung einer Kapazität C und eines Leitwerts $G=1/R$

dargestellt. Mit L_z und R_z wird der Einfluß berücksichtigt, den die Induktivität und der Widerstand der Zuleitung ausüben.

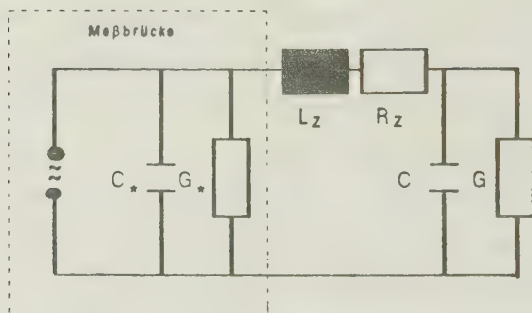


Abb. 5.4-1: Ersatzschaltbild der Impedanzmessung an einer verlustbehafteten Meßsubstanz. C Kapazität und G Leitfähigkeit der Meßsubstanz, L_z Induktivität und R_z Widerstand der Zuleitung, C_* gemessene Kapazität bzw. G_* Leitfähigkeit.

Wird für die Permittivität die komplexe Schreibweise benutzt:

$$\epsilon = \epsilon' - i \epsilon'' \quad (5-9)$$

Nach /74/ folgt aus dem Ersatzschaltbild für den Zusammenhang zwischen den wahren Werten G und C und den mit der Meßbrücke gemessenen Werten C_* und G_* mit $\omega = 4 \pi \nu$, wobei mit ν die Meßfrequenz bezeichnet wird:

$$R_z + i\omega L_z + 1/(G + i\omega(\epsilon' - i\epsilon'') C) = 1/(G_* + i\omega C_*) \quad (5-10)$$

Hieraus lassen sich für einige Spezialfälle Näherungslösungen ableiten.

Bei geringer Leitfähigkeit, d.h. $G_2 \ll \omega^2 C_2$, gilt unter Vernachlässigung von R_2 :

$$C = C_2 / (1 + \omega^2 L_2 C_2) \quad (5-11)$$

D.h. man mißt bei merklicher Induktivität der Zuleitung eine zu große apparente Kapazität.

Hat die Substanz eine große Leitfähigkeit, $G_2 \gg \omega^2 C_2$, so gilt:

$$C = (C_2 + L_2 G_2^2) / (1 - G_2 R_2)$$

und (5-12)

$$G = G_2 / (1 - G_2 R_2)$$

Mit diesen Näherungsgleichungen haben mehrere Autoren /146/ die niederfrequenten Permittivitätsmessungen korrigiert.

Neben der Leitfähigkeit der Probe muß noch der Druckeinfluß auf die Kapazität des Kondensators berücksichtigt werden.

Der Druck des Gases auf die Kondensatorelektroden führt, wenn man die anderen Geometrieänderungen vernachlässigt, zu einer Kompression dieser Teile. Damit ändert sich vorrangig der Abstand der Elektroden und damit unabhängig vom Dielektrikum die Kapazität.

Nach /147/ gilt für lineare Gestaltsänderungen δl unter dem hydrostatischen Druck:

$$\delta l/l = (2 \mu_r - 1) p/E_r \quad (5-13)$$

μ_r : Poisson-Zahl, E_r : Elastizitätsmodul

Für das Verhältnis zwischen der geometrischen Kapazität im Vakuum $C_0(P=0)$ und der unter hydrostatischen Druck $C_0(P)$ folgt hieraus in erster Näherung die erstmals von Johnston und Cole /34/ angegebene Beziehung:

$$C_0(P=0) = C_0(P) (1 - k_c p) \quad (5-14)$$

Aus den Werten der Materialgrößen des bei Bau des Meßkondensators verwendeten Edelstahls ($\mu_r = 0.26$, $E_r = 1.9 \cdot 10^5$ MPa) ergibt sich für den zuvor beschriebenen Zylinderkondensator $k_c = 2.1 \cdot 10^{-8}$ MPa $^{-1}$.

5.4.4.4 Genauigkeit der Permittivitätswerte

Die benutzte Meßbrücke hatte sowohl im Kapazitäts- als auch im Leitfähigkeitsbereich eine maximale Auflösung von 0.001 %. Der Hersteller gab für beide Bereiche die relative Genauigkeit 0.01 % an. Im Bereich von 10 bis 1000 pF bzw. 100 nS bis 10 μ S wurde die Brücke mit Präzisionskondensatoren und Präzisionswiderständen kalibriert. Die Kapazitätswerte in dem Bereich 100 bis 1000 pF, der bei der Durchführung der Messungen benutzt wurde, hatten Fehler von $\delta C \leq 0.02$ pF, so daß sich für die Permittivitätswerte ein Fehler von $\delta \epsilon \leq 5 \cdot 10^{-4}$ ergab.

Für die Leitfähigkeitskorrektur wurden die Induktivität der Zuleitung durch Kurzschließen der Meßanordnung bestimmt. Sie betrugen 0.85 bzw. 0.78 μ H. Wenn die apparenten

Kapazitätswerte mit den angegebenen Gleichungen korrigiert wurden, ergab sich für die Proben mit der höchsten Leitfähigkeit eine maximale Korrektur, bezogen auf die Permittivitätswerte, von $\delta\epsilon < 1 \cdot 10^{-4}$.

Der Druckeinfluß auf die geometrische Kapazität wurde mit der Korrekturgleichung (5-13) und dem zuvor angegebenen Wert des Kompressibilitätskoeffizienten berücksichtigt. Für die Permittivitätswerte ergaben sich bei den höchsten Drücken Korrekturen von $\delta\epsilon \leq 2 \cdot 10^{-4}$.

Die Vakuumkapazitäten der beiden Zylinderkondensatoren hingen linear von der Temperatur ab. Die Temperaturkoeffizienten betrugen 5 bzw. 8 fF/K. Sie stimmten mit den aus dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materials abgeschätzten Werten überein. Die Vakuumkapazitäten wurden für jede Isotherme bestimmt. Wie Kontrollmessungen zeigten, blieben die Vakuumkapazitäten im Meßzeitraum konstant.

Aus den Ergebnissen der Testmessungen, die mit Stickstoff bei den Temperaturen 296.7 K und 313.15 K und bei Drücken bis ca. 9 MPa durchgeführt wurden, können aus dem Vergleich mit Literaturwerten /143/ folgende Fehler für die Permittivitätswerte angegeben werden: $\delta\epsilon \leq 5 \cdot 10^{-4}$ für $p \leq 5$ MPa und $\delta\epsilon \leq 2 \cdot 10^{-3}$ für $p \geq 5$ MPa.

5.4.5 Versuchsdurchführung

Die Messungen wurden, beginnend bei niederen Temperaturen, isotherm durchgeführt.

Vor Beginn einer Meßreihe wurde die gesamte Apparatur mit dem Probegas mehrfach geflutet und evakuiert, um sie zu reinigen. Im evakuierten Zustand wurden dabei die Vakuumwerte der Kapazität und des Dichtemeßschwingers ermittelt.

Das zu untersuchende Gas wurde direkt aus der Vorratsflasche entnommen und bei der Meßtemperatur eingefüllt. Wenn das Gas im überkritischen Zustand untersucht werden sollte, wurde die eingefüllte Gasmenge mit Hilfe des Kompressionsteils verdichtet. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt bis eine Dichte von ca. 0.6 g/cm^3 erreicht war.

Um die Temperatur im gesamten Meßraum der Solltemperatur anzugleichen, waren nach Abschluß des Einfüllens in der Regel 24 Stunden nötig.

Die zu ermittelnden Größen wurden aufgezeichnet, wenn stabile Kapazitätswerte erreicht waren. Danach wurde der Meßraum bei abgetrennten Kondensatorkammern evakuiert und erneut der Vakuumwert des Dichtemeßschwingers bestimmt. Es folgt eine langsame Expansion des in den Kondensatorkammern eingeschlossenen Gases, indem die Absperrventile vorsichtig geöffnet wurden, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hatte. Für Drücke, die kleiner als 2.5 MPa waren, erfolgte im Wechsel eine unabhängige Expansion der Gase, die in beiden Kondensatorkammern verblieben waren. Die Meßreihe wurde beendet, wenn der Druck kleiner als 1 MPa war. Danach

erfolgte eine Evakuierung des gesamten Meßraums, um die Vakuumwerte der Meßzellen erneut zu bestimmen.

Der Zeitaufwand, um einen Meßpunkt auszumessen, betrug ein bis zwei Stunden, wobei die Einstellung eines konstanten Kapazitätswertes der bestimmende Faktor war. Das Aufheizen des Meßraums bis zur nächst höheren Meßtemperatur erfolgte innerhalb 8 bis 12 Stunden. Der gesamte Zeitaufwand, um eine Substanz bei einer Temperatur zu untersuchen, beliefen sich auf 5 bis 10 Tage.

Im Anhang A2 sind die von uns im Temperaturbereich 303.15 K bis 343.15 K für Trifluormethan und Chlortrifluormethan gemessenen Drücke, Dichten und Permittivitätswerte zusammengefaßt.

6 Literaturverzeichnis

- /1/ J.S. Rowlinson, F.L. Swinton: Liquids and Liquid Mixtures. Butterworth & Co., London, 1982
- /2/ E.U. Franck, Pure & Appl. Chem., 59,25(1987)
- /3/ E.U. Franck in: Organic Liquids. A.D. Buckingham et al. (Eds.), John Wiley & Sons, London, 1978, S.181
- /4/ J.M.L. Penninger, M. Radosz, M.A. Hugh, V.J. Krukonis: Supercritical Fluid Technology. Elsevier, Amsterdam, 1985
- /5/ T.L. Chester, J. Chromogr. Sci. 24,226(1986)
- /6/ E. Klesper, F.P. Schmitz, Chem. Oggi 11,11(1986)
- /7/ M.E. Paulaitis, G.C. Alexander, Pure & Appl. Chem. 59,61(1987)
- /8/ C.J.F. Böttcher: Theory of Electric Polarisation. Elsevier, Amsterdam, 1973
- /9/ A.D. Buckingham, J.A. Pople, Trans. Far. Soc. 51,1029(1955)
- /10/ R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie II, Braunschweig, 1879
- /11/ P.F. Mossotti, Bibl. Univ. Modena 6,193(1847)
- /12/ M.S. Wertheim, J. Chem. Phys. 55,4291(1971)
- /13/ J.S. Høye, G. Stell, J. Chem. Phys. 64,1952(1976)
- /14/ J.D. Ramshaw, J. Chem. Phys. 68,4149(1978)
- /15/ G.N. Patey, Mol. Phys. 34,427(1977)
- /16/ W. Schröder, Adv. Chem. Phys. 63,719(1985)
- /17/ M.S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. 10,321(1963)

- /18/ J.M.J. van Leeuwen, J. Groeneveld, J. de Boer,
Physica 25,792(1959)
- /19/ T. Morita, K. Hiroike, Progr. Theor. Phys. (Kyoto)
23,1003(1960)
- /20/ E. Meeron, J. Math. Phys. 1,192(1960)
- /21/ W. Schröer, Thesis, University of Cambridge, 1981
- /22/ J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 7,911(1939)
- /23/ H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, 2. Auflage, Oxford
University Press, London, 1958
- /24/ W. Schröer, C. Rybarsch, Chem. Phys. Lett. 126,342(1986)
- /25/ O. Exner, Dipole Moments in Organic Chemistry, Thieme
Verlag, Stuttgart, 1975
- /26/ V.I. Minkin, O.A. Osipov, Y.A. Zhdanov, Dipole Moments
in Organic Chemistry, Plenum Press, New York, 1970
- /27/ J. Sadlej: Semi-Empirical Methods of Quantum Chemistry,
John Wiley & Sons, London, 1985
- /28/ W.J. Hehre, L. Radom, P.R. Schleyer, J.A. Pople: Ab
Initio Molecular Orbital Theory. John Wiley & Sons,
London, 1986
- /29/ W.J. Orville-Thomas (Ed.): Internal Rotation in
Molecules. John Wiley & Sons, London, 1974
- /30/ A.D. Buckingham, R.E. Raab, J. Chem. Soc. 5511(1961)
- /31/ D.A. McQuarrie: Statistical Mechanics. Harper & Row, New
York, 1973
- /32/ A.N.H. Barnes, L.E. Sutton, Trans. Far. Soc.
67,2926(1971)

- /33/ K.E. MacCormack, W.G. Schneider, J. Chem. Phys.
18,1273(1950)
- /34/ D.R. Johnston, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 36,318(1962)
- /35/ R.H. Orcutt, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 46,697(1967)
- /36/ A.D. Buckingham, R.H. Cole, H.G. Sutter, J. Chem. Phys.
52,5960(1970)
- /37/ A.D. Buckingham, C.G. Joslin, Mol Phys. 40,1513(1980)
- /38/ P. Debye, Polar Molecules, Chemical Catalog Co.,
New York, 1929
- /39/ L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc. 58,1486(1936)
- /40/ M.S. Wertheim, Mol Phys. 36,1217(1978)
- /41/ F.E. Harris, B.J. Alder, J. Chem. Phys. 21,1031(1953)
- /42/ siehe Ref. /8/ Bd.2
- /43/ Ref. /8/ §39
- /44/ C.J.F. Böttcher, Rec. Trav. Chim. 64,47(1945)
- /45/ T.G. Scholte, Physica 15,437(1949)
- /46/ siehe Ref. /8/ Gleichung 5.93
- /47/ siehe Ref. /8/ Gleichung 6.208
- /48/ A.B. Myers, R.R. Birge, J. Chem. Phys. 74,3514(1981)
- /49/ K. Hori, S. Okazaki, M. Uematsu, K. Watanabe,
Proc. Symp. Thermophys. Prop. 8,380(1982)
- /50/ W.S. Haworth, L.E. Sutton, Trans. Far. Soc.
67,2907(1971)
- /51/ H.B. Lange, F.P. Stein, J. Chem. Engng. Data 15,56(1970)
- /52/ J.H. Dymond, E.B. Smith, Trans. Far. Soc. 60,1378(1964)
- /53/ H. Sutter, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 46,2014(1967)
- /54/ H.Sutter, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 52,132(1970)

- /55/ J.L. Belzile, S. Kaliaguine, R.S. Ramallio, Can. J. Chem. 54,446(1976)
- /56/ A.Michels et al., J. Chem. Engng. Data 11,449(1966)
- /57/ R.F. Hajjar, G.E. MacWood, J. Chem. Phys. 49,4567(1968)
- /58/ R. Nelson, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 54,4033(1971)
- /59/ R.G. Kunz, R.S. Kapur, J. Chem. Engng. Data 14,190(1969)
- /60/ T. Makita et al., Reito 52,543(1977)
- /61/ T.G. Copland, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 64,1741(1976)
- /62/ A.N. Barnes, D.J. Turner, Trans. Far. Soc. 67,2902(1971)
- /63/ A. DiGiacomo, C.P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. 77,774(1955)
- /64/ A.L. McClellan, Tables of Experimental Dipolmoments, W.H.Freeman & Sons, San Francisco, 1963
- /65/ C.L. Kong, J.W. Larson, J. Chem. Phys. 55,3051(1971)
- /66/ H.G. David, S.D. Hamann, J.F. Pearse, J. Chem. Phys. 20,969(1952)
- /67/ H. Bertagnolli, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81,739(1977)
- /68/ R. Arnold, J. Yarwood, T.E. Price, Mol. Phys. 48,451(1983)
- /69/ C. Campbell, G. Brink, L. Glasser, J. Phys. Chem. 79,660(1975)
- /70/ F. Franks: Water - A Comprehensive Treatise. John Wiley & Sons, London, 1973
- /71/ E. Kalman, G. Palinkas, P. Kovacs, Mol. Phys. 34,505(1977)

- /72/ J.B. Hasted, *Aquous Dielectrics*, John Wiley & Sons, London, 1973
- /73/ R. Deul, *Dissertation, Universität Karlsruhe*, 1984
- /74/ O. Steinhauser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87,128(1983)
- /75/ M. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* 64,1351(1975)
- /76/ F.H. Stillinger, A. Rahman, *J. Chem. Phys.* 57,4009(1972)
- /77/ H. Normant, *Angew. Chem.* 79,1029(1967)
- /78/ J. José, J.M. Hytte, P.Clechet, *J. Chem. Therm.* 5,857(1973)
- /79/ D. Labrenz, *Diplomarbeit, Universität Bremen*, 1984
- /80/ QCPE-Programm-Nr.464
- /81/ QCPE-Programm-Nr. 437
- /82/ K.P.Lawley (Ed.); *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, *Adv. Chem. Phys.* 67(1987)
- /83/ R. Hoffmann; *J. Chem. Phys.* 39,1397(1963)
- /84/ J.A. Pople, G.A.Segal; *J. Chem. Phys.* 43,136(1965)
- /85/ J.A. Pople, G.A.Segal; *J. Chem. Phys.* 44,3289(1966)
- /86/ R.C. Bingham, M.J.S.Dewar, D.H.Lo; *J. Am. Chem. Soc.* 97,1285,1294(1975)
- /87/ M.J.S.Dewar, W.Thiel; *J. Am. Chem. Soc.* 99,4899,4907(1977)
- /88/ M.Klessinger; *Elektronenstruktur organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim 1982
- /89/ siehe Ref./27/ Kap. 5, 6 und 8
- /90/ W.Kutzelnigg, *Einführung in die theoretische Chemie*, Bd.2, Verlag Chemie, Weinheim 1975

- /91/ siehe Ref./28/ S.80ff
- /92/ S.Huzinaga, J. Chem. Phys. 42,1293(1965)
- /93/ J.S.Binkley, J.A.Pople, W.J.Hehre, J. Am. Chem. Soc.
102,939(1980)
- /94/ K.Ohno, K.Morokuma, Quantum Chemistry Literature Data
Base, Elsevier, Amsterdam 1982
- /95/ A.S. Rogers et al., J. Phys. Chem. Ref. Data 3,117(1974)
- /96/ R.C. Weast(Ed.), Handbook of Chemistry and Physics,
CRC-Press, Cleveland, 1977
- /97/ J.Bunnell et al., J. Mol. Str. 61,383(1980)
- /98/ M.J.S.Dewar, H.S.Rzepa, J. Am. Chem. Soc. 100,58(1978)
- /99/ K.E. Edgecombe, R.J. Boyd; Can. J.Chem. 61,45(1983)
- /100/ A. Popowicz, T. Ishida, Chem. Phys.Lett. 85,520(1981)
- /101/ P. Ruelle, C. Sandorfy, Int. J. Quant. Chem.
21,691(1982)
- /102/ S. Marriott, R.D. Topsom, J. Mol. Struct. 89,83(1982)
- /103/ P. Hobza, F. Muller, C. Sandorfy, J. Am. Chem. Soc.
103,1360(1981)
- /104/ siehe Ref./28/ S.165
- /105/ N.C. Baird, Can. J. Chem. 61,1561(1983)
- /106/ S.I.Mizushima, Structure of Molecules and Internal
Rotation, Academic Press, New York, 1954
- /107/ siehe Ref./28/ S.262
- /108/ siehe Ref./27/ S.180ff
- /109/ siehe Ref./28/ S.266
- /110/ siehe Ref./28/ S.269

- /111/ B.Pullmann(Ed.), Quantum Mechanics of Molecular Conformations, John Wiley & Sons, London
- /112/ siehe Ref./28/ S.261ff
- /113/ siehe Ref./27/ S.165ff
- /114/ P.W. Payne, L.C. Allen, in Modern Theoretical Chemistry, H.F. Schaefer(Ed.), Plenum Press, New York, 1977, S.29
- /115/ S. Mizushima, M. Kubo, Bull. Chem. Soc. Jap. 13,174(1938)
- /116/ M. Yasumi, J. Chem. Soc. Japan 60,1208(1939)
- /117/ G. Thomson, J. Chem. Soc. 1228(1939)
- /118/ B. Collingwood, H. Lee, J.K. Wilenshurst, Aust. J. Chem. 19,1637(1966)
- /119/ F.C. Mijlhoff, J. Mol. Struct. 36,334(1977)
- /120/ J.E.Katon, M.D.Cohen, Can. J. Chem. 53,1378(1974); 54,1994(1975)
- /121/ M.W. Evans et al.,Chem. Phys. Lett. 52,388(1977)
- /122/ J.-M. Thiebault et al., J.C.S. Faraday II 72,2024(1976)
- /123/ L.H.L. Chia,K.J. Kwan, H.H. Huang, Aust. J. Chem. 34,349(1981)
- /124/ M. Kubo, Sct. Papers Inst. Phys. Chem. Res. 29,169(1936)
- /125/ Dargestellt mit Hilfe des Programms: 3-D-Darstellung von Molekülen (Version 3.41). R. Paape
- /126/ siehe Ref./27/ S.169ff
- /127/ O.A. Raevsky et al., Izv. Akad.Nauk. SSSR, Ser.Khim. 2,353(1972)

- /128/ H. Oberhammer, Z. Naturforsch. A 28,1140(1973)
- /129/ C.L. Khetrupal,G. Govil, H.J.C. Yeh, J. Mol. Struct.
116,303(1984)
- /130/ M. Stockhausen, V. Wessels, pers. Mitteilung (1987)
- /131/ O.A. Raevsky, J. Mol. Struct. 19,275(1973)
- /132/ D.G. Gorenstein et al., J. Am. Chem. Soc. 98,1668(1976)
- /133/ J.R. vanWazer,C.S. Ewig,J. Am. Chem. Soc.
108,4354(1986)
- /134/ V.I. Katolichenko et al., Zh. Obshh. Khim. 43,2490(1973)
- /135/ V.I. Katolichenko et al.,Teor. i Eksp. Khim.
10,88(1974)
- /136/ siehe Ref./27/ S.142ff
- /137/ C.P. Smyth, in Ref./29/ S.29
- /138/ siehe Ref./8/ S.145
- /139/ R.J. Abraham, E. Bretschneider,in Ref./29/ S.481
- /140/ B. Krishna, A.N. Srivastava, Aust. J. Chem.
19,1847(1966)
- /141/ D.M. Petkovic, B.A. Kezele, D.R. Rajic, J. Phys.Chem.
77,922(1973)
- /142/ D. Labrenz, Postervortrag, Bielefeld, 1985
- /143/ G.J. Oudemans, Dissertation, Universiteit van
Amsterdam, 1967
- /144/ Hoechst AG, Frigen - Kältemittel nach Maß
(Physikalische Daten), Frankfurt, 1980
- /145/ N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H.Price, M. Davies:
Dielectric Properties and Molecular Behaviour. Van
Nostrand Reinhold Company, London, 1969

/146/ siehe Ref./74/ und dort angegebene Referenzen

/147/ V. Rank, J. Lehmann, Dissertation, Universität Rostock,

1982

Anhang

A1 Apparatkonstanten der Dichtemeßzelle

Tab. A1-1: Apparatkonstanten der Dichtemeßzelle
(s.h. Kapitel 5.4.3)

Substanz	T	a	b ₀	b ₁ /b ₀	b ₂ /b ₀
	[K]	[10 ¹¹]	[10 ¹¹]	[10 ⁻⁴]	[10 ⁻⁶]
N ₂	296.70	4.7289	1.0653	-6.5	55.2
	313.15 ^A	4.7607	1.0822	7.8	-5.6
	313.15 ^B	4.7605	1.0818	9.4	-13.3
CHF ₃	303.15	4.7420	1.0995	-16.7	27.0
	313.15	4.7617	1.0725	0.4	7.9
	323.15	4.7813	1.0760	1.3	0.1
	333.15	4.8008	1.0723	9.6	-7.1
	343.15	4.8211	1.0892	4.2	-2.5
CClF ₃	303.15	4.7423	1.1173	-42.4	104.0
	313.15	4.7613	1.0569	1.3	27.8
	323.15	4.7816	1.0593	-1.1	-16.0
	333.15	4.8004	1.0701	8.9	-16.0
	343.15	4.8231	1.0766	5.9	-10.8

A: 1. Meßreihe

B: 2. Meßreihe

A2 Darstellung der Meßergebnisse

Tab. A2-1: Druck p, Permittivität ϵ und Dichte d von CHF₃ für

T = 303.15 K			T = 313.15 K		
p [MPa]	ϵ	d [g/cm ³]	p [MPa]	ϵ	d [g/cm ³]
5.408	3.912	0.601	4.120	1.5120	0.1596
5.374	3.723	0.574	3.763	1.4367	0.1395
5.350	3.570	0.550	3.420	1.3735	0.1218
5.318	3.341	0.515	3.095	1.3204	0.1064
5.297	3.185	0.490	2.789	1.2754	0.0929
5.271	3.003	0.460	2.505	1.2373	0.0811
5.243	2.850	0.433	2.236	1.2084	0.0707
5.212	2.695	0.406	1.996	1.1768	0.0618
5.165	2.538	0.377	1.777	1.1532	0.0540
5.118	2.410	0.353	1.578	1.1329	0.0472
5.032	2.247	0.322	1.398	1.1153	0.0413
4.892	2.070	0.286	1.235	1.1000	0.0360
4.749	1.946	0.259	1.090	1.0869	0.0314
4.521	1.801	0.227	2.195	1.1994	0.0691
4.329	1.709	0.2055	1.954	1.1721	0.0603
4.172	1.6462	0.1903	1.731	1.1484	0.0524
4.060	1.6055	0.1803	1.534	1.1285	0.0458
3.765	1.5127	0.1565	1.359	1.1116	0.0400
3.450	1.4371	0.1363	1.200	1.0968	0.0349
3.143	1.3735	0.1188	1.060	1.0843	0.0305
2.850	1.3197	0.1034	0.934	1.0733	0.0267
2.570	1.2738	0.0898			
2.311	1.2354	0.0783			
2.069	1.2028	0.0683			
1.846	1.1750	0.0595			
1.641	1.1511	0.0518			
1.458	1.1309	0.0453			
1.296	1.1139	0.0397			
1.146	1.0988	0.0346			
1.015	1.0861	0.0303			
0.895	1.0748	0.0265			
2.330	1.2382	0.0792			
2.082	1.2045	0.0688			
1.855	1.1760	0.0598			
1.646	1.1516	0.0520			
1.457	1.1308	0.0452			
1.289	1.1132	0.0394			
1.140	1.0982	0.0344			
1.010	1.0856	0.0302			
0.890	1.0744	0.0263			

T = 323.15 K			T = 333.15 K		
p [MPa]	ϵ	d [g/cm ³]	p [MPa]	ϵ	d [g/cm ³]
8.290	3.574	0.584	3.846	1.3557	0.1218
8.113	3.444	0.562	3.431	1.3019	0.1053
7.950	3.321	0.541	3.047	1.2567	0.0911
7.776	3.176	0.517	2.700	1.2192	0.0789
7.591	3.018	0.489	2.388	1.1877	0.0684
7.436	2.886	0.465	2.108	1.1611	0.0594
7.263	2.741	0.438	1.858	1.1386	0.0516
7.029	2.557	0.403	1.635	1.1195	0.0449
6.885	2.450	0.382	1.435	1.1030	0.0389
6.743	2.355	0.362	1.260	1.0891	0.0339
6.604	2.264	0.344	1.106	1.0771	0.0295
6.463	2.183	0.326	0.970	1.0669	0.0257
6.304	2.100	0.308	8.500	1.0580	0.0224
6.157	2.029	0.292	1.886	1.1411	0.0525
5.997	1.959	0.276	1.657	1.1214	0.0455
5.864	1.904	0.264	1.452	1.1044	0.0394
5.780	1.8727	0.2568	1.276	1.0903	0.0343
5.619	1.8140	0.2428	1.116	1.0779	0.0298
5.477	1.7675	0.2312	0.977	1.0674	0.0259
5.316	1.7195	0.2193	0.853	1.0583	0.0224
5.088	1.6558	0.2029			
4.881	1.6039	0.1894			
4.596	1.5392	0.1721			
4.480	1.5151	0.1655			
4.332	1.4853	0.1572			
4.351	1.4872	0.1580			
3.952	1.4156	0.1376			
3.569	1.3549	0.1197			
3.208	1.3037	0.1042			
2.875	1.2608	0.0908			
2.572	1.2249	0.0792			
2.292	1.1939	0.0691			
2.043	1.1680	0.0604			
1.812	1.1453	0.0527			
1.604	1.1258	0.0460			
1.421	1.1094	0.0403			
1.257	1.0952	0.0353			
1.112	1.0831	0.0309			
0.983	1.0725	0.0271			
0.869	1.0634	0.0238			
2.318	1.1967	0.0700			
2.057	1.1694	0.0609			
1.818	1.1459	0.0530			
1.604	1.1258	0.0460			
1.415	1.1088	0.0401			
1.248	1.0944	0.0350			
1.102	1.0822	0.0306			
0.969	1.0714	0.0267			

T = 343.15 K		

p	ϵ	d
[MPa]		[g/cm ³]

1.055	3.098	0.540
1.008	2.923	0.506
9.775	2.804	0.482
9.470	2.686	0.458
9.115	2.549	0.429
8.838	2.445	0.406
8.524	2.325	0.380
8.178	2.215	0.355
7.828	2.102	0.328
7.484	2.000	0.303
7.119	1.900	0.278
6.659	1.788	0.249
6.239	1.697	0.225
5.709	1.594	0.196
5.254	1.5169	0.1741
4.766	1.4426	0.1523
4.375	1.3884	0.1357
4.139	1.3573	0.1260
3.700	1.3047	0.1093
3.300	1.2610	0.0950
2.935	1.2242	0.0827
2.608	1.1933	0.0721
2.313	1.1671	0.0630
2.047	1.1445	0.0550
1.808	1.1252	0.0480
1.604	1.1093	0.0421
1.414	1.0949	0.0368
1.262	1.0837	0.0326
1.114	1.0731	0.0286
9.810	1.0637	0.0250
8.630	1.0556	0.0219
2.086	1.1478	0.0561
1.828	1.1268	0.0485
1.607	1.1095	0.0422
1.415	1.0950	0.0369
1.241	1.0822	0.0321
1.088	1.0712	0.0279
9.530	1.0618	0.0243

Tab. A2-2: Druck p, Permittivität ϵ und Dichte d von CClF_3 für

T = 303.15 K			T = 313.15 K		
p [MPa]	ϵ	d [g/cm ³]	p [MPa]	ϵ	d [g/cm ³]
4.007	1.340	0.544	3.543	1.1233	0.2134
3.988	1.300	0.486	3.240	1.1067	0.1851
3.982	1.285	0.463	2.951	1.0924	0.1613
3.972	1.266	0.435	2.680	1.0804	0.1412
3.967	1.257	0.422	2.422	1.0699	0.1233
3.958	1.251	0.412	2.181	1.0608	0.1079
3.952	1.240	0.396	1.956	1.0529	0.0938
3.915	1.225	0.373	1.747	1.0461	0.0818
3.865	1.206	0.344	1.555	1.0401	0.0713
3.813	1.193	0.324	1.380	1.0349	0.0622
3.747	1.180	0.302	1.223	1.0304	0.0543
3.667	1.167	0.282	1.081	1.0265	0.0473
3.599	1.158	0.267	0.954	1.0231	0.0413
3.510	1.1478	0.251	1.951	1.0528	0.0935
3.422	1.1372	0.233	1.743	1.0459	0.0816
3.174	1.1197	0.205	1.549	1.0399	0.0710
2.928	1.1044	0.180	1.371	1.0346	0.0617
2.685	1.0908	0.1574	1.211	1.0301	0.0537
2.447	1.0789	0.1373	1.069	1.0262	0.0468
2.218	1.0684	0.1195	0.940	1.0227	0.0406
1.996	1.0592	0.1037			
1.789	1.0513	0.0901			
1.596	1.0444	0.0782			
1.420	1.0385	0.0680			
1.259	1.0334	0.0591			
1.113	1.0290	0.0514			
0.984	1.0252	0.0447			
0.869	1.0219	0.0390			
2.018	1.0601	0.0105			
1.804	1.0518	0.0910			
1.605	1.0447	0.0788			
1.424	1.0386	0.0682			
1.258	1.0334	0.0590			
1.110	1.0289	0.0512			
0.978	1.0250	0.0444			
0.861	1.0217	0.0386			

T = 323.15 K			T = 333.15 K		
p [MPa]	ε	d [g/cm ³]	p [MPa]	ε	d [g/cm ³]
6.087	1.382	0.614	3.787	1.1121	0.1973
5.993	1.369	0.596	3.419	1.0965	0.1710
5.915	1.357	0.579	3.077	1.0831	0.1482
5.840	1.346	0.562	2.762	1.0720	0.1288
5.781	1.337	0.549	2.467	1.0623	0.1118
5.709	1.324	0.531	2.199	1.0540	0.0972
5.662	1.316	0.518	1.958	1.0470	0.0848
5.611	1.308	0.506	1.738	1.0409	0.0739
5.564	1.299	0.493	1.538	1.0355	0.0644
5.514	1.290	0.479	1.358	1.0309	0.0561
5.465	1.282	0.467	1.198	1.0269	0.0489
5.387	1.265	0.442	1.056	1.0234	0.0426
5.340	1.259	0.432	0.928	1.0204	0.0372
5.281	1.251	0.420	1.963	1.0471	0.0851
5.185	1.238	0.401	1.735	1.0408	0.0738
5.092	1.227	0.383	1.530	1.0353	0.0640
4.998	1.217	0.367	1.347	1.0306	0.0556
4.893	1.206	0.349	1.185	1.0266	0.0483
4.786	1.195	0.332	1.042	1.0231	0.0420
4.683	1.185	0.317	0.918	1.0202	0.0367
4.573	1.176	0.302			
4.467	1.167	0.288			
4.374	1.160	0.277			
4.275	1.153	0.265			
4.177	1.147	0.254			
4.007	1.1359	0.235			
3.665	1.1171	0.204			
3.329	1.1010	0.1773			
3.010	1.0872	0.1534			
2.710	1.0754	0.1331			
2.428	1.0652	0.1154			
2.163	1.0562	0.1008			
1.926	1.0487	0.0872			
1.711	1.0423	0.0759			
1.523	1.0370	0.0664			
1.347	1.0321	0.0578			
1.193	1.0281	0.0506			
1.055	1.0245	0.0442			
0.930	1.0214	0.0386			
2.208	1.0577	0.0102			
1.965	1.0499	0.0892			
1.740	1.0432	0.0774			
1.537	1.0374	0.0671			
1.354	1.0323	0.0582			
1.189	1.0280	0.0504			
1.047	1.0243	0.0439			
0.919	1.0211	0.0381			

T = 343.15 K		
p [MPa]	ϵ	d [g/cm ³]
7.853	1.376	0.616
7.684	1.362	0.595
7.507	1.347	0.574
7.353	1.334	0.554
7.077	1.311	0.518
6.951	1.300	0.502
6.744	1.282	0.474
6.575	1.268	0.453
6.428	1.255	0.433
6.253	1.241	0.411
6.094	1.229	0.392
5.928	1.216	0.372
5.755	1.204	0.352
5.583	1.193	0.334
5.339	1.177	0.308
5.100	1.163	0.285
4.854	1.150	0.264
4.609	1.1382	0.243
4.397	1.1283	0.226
4.177	1.1186	0.210
3.937	1.1086	0.1931
3.543	1.0936	0.1672
3.175	1.0808	0.1456
2.847	1.0702	0.1267
2.538	1.0608	0.1092
2.255	1.0527	0.0955
2.000	1.0458	0.0832
1.772	1.0398	0.0725
1.566	1.0346	0.0632
1.382	1.0301	0.0550
1.227	1.0264	0.0484
1.080	1.0230	0.0422
0.948	1.0200	0.0367
0.832	1.0174	0.0320
2.045	1.0470	0.0853
1.803	1.0406	0.0739
1.587	1.0351	0.0641
1.394	1.0304	0.0556
1.224	1.0264	0.0482
1.074	1.0229	0.0419
0.941	1.0199	0.0364
0.819	1.0171	0.0314

MINDO/3: gauche-trans Konformation (Fortsetzung)			
1	H	1.12103	106.74642
2	H	1.12138	115.00758
3	H	1.12142	299.73966
4	H	1.12142	116.99508
5	H	1.12079	106.30136
6	H		190.65917
7	H		100.45852
8	H		299.73966
9	H		116.99508
10	H		106.30136
11	H		190.65917
12	H		100.45852

[illegible]

Stoff- nummer	chem. Symbol	Bindungs- länge [10 ⁻¹⁰ m]	Bindungs- winkel [Grad]	Torsions- winkel [Grad]
(I)		(NA: I)	(NB: NA: I)	(NC: NB: NA: I)
exper. Daten (aus F. J. Wijnhoff, J. Mol. Struct. 36, 314 (1977))				

[illegible][illegible]

XX	1.0	90.0	1
XX	1.0		2
C	1.215	90.0	3
O	1.388	136.6	4
O	1.388	136.6	5
O	1.388	136.6	6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

Tab. A3-1: Geometrie von Dimethylcarbonat (Fortsetzung)

STO-3G*, gauche-trans Konformation (Fortsetzung)									
7	C	1.438	111.5	0.2	5	3	4		
8	C	1.438	111.5	0.1	6	3	4		
9	H	1.093	111.6	299.6	7	5	3		
10	H	1.084	111.6	61.2	7	5	3		
11	H	1.081	106.7	180.4	7	5	3		
12	H	1.093	111.6	299.6	8	6	3		
13	H	1.084	111.6	61.2	8	6	3		
14	H	1.091	106.0	180.4	8	6	3		

STO-3G*, gauche-trans Konformation									
1	XX	1.0			1				
2	XX	1.0	90.0		2	1			
3	C	1.215	90.0	180.0	3	4	2		
4	O	1.395	125.1	180.0	3	4	2		
5	O	1.390	122.2	0.0	3	4	2		
6	O	1.437	111.7	0.0	5	3	4		
7	C	1.438	111.7	179.8	6	3	4		
8	C	1.438	111.7	299.4	7	5	3		
9	H	1.094	111.6	61.0	7	5	3		
10	H	1.094	111.6	180.2	7	5	3		
11	H	1.091	106.7	180.2	7	5	3		
12	H	1.093	112.1	298.9	8	6	3		
13	H	1.093	112.0	61.6	8	6	3		
14	H	1.091	106.0	180.3	8	6	3		

3-21G, gauche-trans Konformation									
1	XX	1.0			1				
2	XX	1.0	90.0		2	1			
3	C	1.206	90.0	180.0	3	4	2		
4	O	1.332	125.0	180.0	3	4	2		
5	O	1.332	125.0	0.0	3	4	2		
6	O	1.455	117.4	0.0	5	3	4		
7	C	1.455	117.4	0.0	6	3	4		
8	C	1.455	117.4	300.0	6	3	4		
9	H	1.079	110.2	60.8	7	5	3		
10	H	1.078	110.2	180.4	7	5	3		
11	H	1.075	105.2	180.4	7	5	3		
12	H	1.075	110.2	300.0	8	6	3		
13	H	1.079	110.2	60.8	8	6	3		
14	H	1.075	105.0	180.4	8	6	3		

3-21G, gauche-trans Konformation									
1	XX	1.0			1				
2	XX	1.0	90.0		2	1			
3	C	1.197	90.0	180.0	3	4	2		
4	O	1.350	124.0	180.0	3	4	2		

Tab. A3-1: Geometrie von Dimethylcarbonat (Fortsetzung)

3-21G, gauche-trans Konformation (Fortsetzung)									
6	O	1.332	124.0	0.0	3	4	2		
7	C	1.454	117.3	0.0	5	3	4		
8	C	1.453	121.4	179.9	6	3	4		
9	H	1.079	110.0	300.0	7	5	3		
10	H	1.079	110.0	60.5	7	5	3		
11	H	1.076	105.3	180.3	7	5	3		
12	H	1.078	110.5	299.7	8	6	3		
13	H	1.078	110.4	61.0	8	6	3		
14	H	1.076	104.8	180.4	8	6	3		

4-31G, gauche-trans Konformation									
1	XX	1.0			1				
2	XX	1.0	90.0		2	1			
3	C	1.212	90.0	180.0	3	4	2		
4	O	1.324	124.8	180.0	3	4	2		
5	O	1.324	124.8	0.0	3	4	2		
6	O	1.447	119.2	0.1	5	3	4		
7	C	1.447	119.3	0.1	6	3	4		
8	C	1.447	119.3	299.8	6	3	4		
9	H	1.077	109.9	61.0	7	5	3		
10	H	1.077	109.9	180.4	7	5	3		
11	H	1.073	104.8	180.4	7	5	3		
12	H	1.077	109.9	299.9	8	6	3		
13	H	1.077	109.9	61.0	8	6	3		
14	H	1.073	104.8	180.4	8	6	3		

4-31G, gauche-trans Konformation									
1	XX	1.0			1				
2	XX	1.0	90.0		2	1			
3	C	1.203	90.0	180.0	3	4	2		
4	O	1.341	124.0	180.0	3	4	2		
5	O	1.325	123.8	0.0	3	4	2		
6	O	1.447	119.2	0.1	5	3	4		
7	C	1.446	123.2	179.8	6	3	4		
8	C	1.446	123.2	299.9	6	3	4		
9	H	1.077	109.8	60.7	7	5	3		
10	H	1.077	109.8	180.3	7	5	3		
11	H	1.074	105.1	180.3	7	5	3		
12	H	1.076	110.2	299.6	8	6	3		
13	H	1.076	110.2	61.2	8	6	3		
14	H	1.073	104.5	180.4	8	6	3		

4-31G*, gauche-trans Konformation									
1	XX	1.0			1				
2	XX	1.0	90.0		2	1			
3	C	1.188	90.0	180.0	3	4	2		
4	O	1.188	90.0	180.0	3	4	2		

Tab. A3-1: Geometrie von Dimethylcarbonat (Fortsetzung)

4-31G*, gauche-gauche Konformation (Fortsetzung)									
5	O	1.311	125.5	180.0	3	4	2		
6	O	1.311	125.5	0.0	3	4	2		
7	C	1.416	116.5	0.0	1	5	3	4	
8	C	1.416	116.5	0.0	6	3	4		
9	H	1.080	110.6	299.8	7	5	3		
10	H	1.080	110.6	61.0	7	5	3		
11	H	1.078	105.6	180.4	7	5	3		
12	H	1.080	110.6	299.8	8	6	3		
13	H	1.080	110.6	61.0	8	6	3		
14	H	1.078	105.6	180.4	8	6	3		
4-31G*, gauche-trans Konformation									
1	XX	1.0	90.0		1				
2	XX	1.0	90.0	180.0	2	1			
3	C	1.320	124.8	0.0	3	4	2		
4	O	1.311	122.8	0.0	3	4	2		
5	O	1.311	122.8	0.0	3	4	2		
6	O	1.311	122.8	0.0	3	4	2		
7	C	1.417	116.4	0.0	5	3	4		
8	C	1.415	121.3	299.7	6	3	4		
9	H	1.079	110.3	299.7	7	5	3		
10	H	1.078	110.3	40.7	7	5	3		
11	H	1.078	110.3	299.7	7	5	3		
12	H	1.080	110.9	299.2	8	6	3		
13	H	1.080	110.9	61.3	8	6	3		
14	H	1.078	105.3	180.2	8	6	3		

Tab. A3-2: Geometrie von Diethylcarbonat

Atom- nummer	chem. Symbol	Bindungs- länge, [Å]	Bindungs- winkel [Grad]	Torsions- winkel [Grad]	NA	NA	NA
(I)		(NA:I)	(NB:NA:I)	(NC:NB:NA:I)	NA	NA	NA
HINDO/3: gauche-gauche Konformation							
1	XX	1.00000	90.00000		1		
2	XX	1.00000	90.00000	180.00000	2	1	
3	C	1.22576	127.58094	179.90293	3	4	2
4	O	1.35389	127.58169	-0.05629	3	4	2
5	O	1.35389	130.83932	0.76501	5	3	4
6	C	1.35659	130.88065	0.43225	6	3	4
7	H	1.13036	112.53050	302.71671	7	5	3
8	H	1.13036	112.53050	18.07473	7	5	3
9	H	1.13284	109.93660	180.23842	7	5	3
10	C	1.13084	112.52106	302.72065	9	6	3
11	H	1.13094	112.43932	57.81081	9	6	3
12	H	1.13094	108.99751	180.24943	9	6	3
13	H	1.49284	115.31476	298.56700	11	7	5
14	C	1.11063	115.25026	62.47460	11	7	5
15	H	1.11066	109.15214	130.69968	11	7	5
16	H	1.11261	115.31431	298.56121	14	8	6
17	H	1.11063	115.25184	62.47224	14	8	6
18	H	1.11067	109.17819	180.49388	14	8	6
19	H	1.11261					
20	H	1.11261					
HINDO/3: gauche-trans Konformation							
1	XX	1.00000	90.00000		1		
2	XX	1.00000	90.00000	180.00000	2	1	
3	C	1.22736	127.67391	181.91945	3	4	2
4	O	1.35037	119.61278	1.90651	3	4	2
5	O	1.34211	132.47207	-0.02546	5	3	4
6	O	1.35743	139.65844	179.93725	6	3	4
7	C	1.35661	112.53050	302.71671	7	5	3
8	H	1.13036	112.53050	18.07473	7	5	3
9	H	1.13099	112.18648	57.74099	7	5	3
10	H	1.13099	109.75014	180.34639	7	5	3
11	C	1.49273	112.56128	302.72642	8	6	3
12	H	1.13155	112.52282	57.63193	8	6	3
13	H	1.13158	109.27056	140.17105	8	6	3
14	C	1.49317	115.25406	298.55778	11	7	5
15	H	1.11061	115.20619	62.25008	11	7	5
16	H	1.11083	109.37283	180.39820	11	7	5
17	H	1.11249	115.18015	298.56121	14	8	6
18	H	1.11061	115.18015	62.25008	14	8	6
19	H	1.11052	109.27116	180.40100	14	8	6
20	H	1.11261					

Tab. A3-2. Geometrie von Diethylcarbonat (Fortsetzung)

3-21G, gauche-gauche Konformation			
	XX	1.0	
1	XX		
2	XX	1.0	
3	C	1.207	
4	O	180.0	1
5	O	133.1	2
6	O	124.9	3
7	O	133.1	4
8	C	1.463	5
9	H	117.8	6
10	H	117.8	7
11	H	108.8	8
12	H	108.8	9
13	H	108.8	10
14	C	1.520	11
15	H	110.0	12
16	H	108.2	13
17	H	109.4	14
18	H	110.0	15
19	H	110.0	16
20	H	109.4	17

3-21G, gauche-trans Konformation			
	XX	1.0	
1	XX		
2	XX	1.0	
3	C	1.198	
4	O	180.0	1
5	O	123.9	2
6	O	133.2	3
7	C	1.462	4
8	C	1.461	5
9	H	121.8	6
10	H	108.7	7
11	C	1.079	8
12	H	106.1	9
13	H	109.1	10
14	C	1.521	11
15	H	110.0	12
16	H	108.2	13
17	H	109.5	14
18	H	110.0	15
19	H	110.0	16
20	H	109.4	17

Tab. A3-2. Geometrie von Diethylcarbonat (Fortsetzung)

4-31G, gauche-gauche Konformation			
	XX	1.0	
1	XX		
2	XX	1.0	
3	C	1.214	
4	O	180.0	1
5	O	132.4	2
6	O	124.7	3
7	C	1.457	4
8	C	1.457	5
9	H	119.8	6
10	H	108.3	7
11	C	1.509	8
12	H	108.3	9
13	H	108.3	10
14	H	108.3	11
15	H	110.4	12
16	H	108.1	13
17	H	109.6	14
18	H	110.2	15
19	H	110.2	16
20	H	109.9	17

4-31G, gauche-trans Konformation			
	XX	1.0	
1	XX		
2	XX	1.0	
3	C	1.204	
4	O	180.0	1
5	O	133.8	2
6	O	132.6	3
7	C	1.456	4
8	C	1.456	5
9	H	119.6	6
10	H	108.1	7
11	C	1.078	8
12	H	108.1	9
13	H	108.1	10
14	C	1.510	11
15	H	108.6	12
16	H	105.3	13
17	H	110.4	14
18	H	108.2	15
19	H	110.4	16
20	H	110.0	17

Tab. A3-4: Geometrie von Triethylphosphat

Atom- nummer	chem. Symbol	Bindungs- länge [10 ⁻¹⁰ m]	Bindungs- winkel [Grad]	Torsions- winkel [Grad]
(I)		(NA:I)	(NB:NA:I)	(NC:NB:NA:I)
HMDO: gauche-gauche-Konformation				
1	XX	1.00000	90.00000	180.00000
2	XX	1.00000	90.00000	180.00000
3	P	1.437	90.0	180.0
4	O	1.000	90.0	180.0
5	XX	1.589	119.4	-176.7
6	O	1.597	116.5	-57.6
7	O	1.583	113.4	65.1
8	O	1.438	116.6	39.2
9	C	1.437	119.2	179.0
10	C	1.437	119.2	179.0
11	C	1.094	110.1	65.3
12	H	1.094	110.1	-55.0
13	H	1.094	107.5	-174.9
14	H	1.094	107.5	72.6
15	H	1.094	110.1	-47.6
16	H	1.094	110.1	-166.7
17	H	1.094	110.3	54.1
18	H	1.094	110.3	-66.0
19	H	1.094	110.0	-185.9
20	H	1.094	107.8	107.8

Tab. A3-3: Geometrie von Trimethylphosphat (Fortsetzung)

STO-3G	gauche-gauche-trans	Konformation
1	XX	1
2	XX	1
3	P	2
4	O	3
5	XX	4
6	O	5
7	O	3
8	O	4
9	C	5
10	C	4
11	C	3
12	H	7
13	H	8
14	H	3
15	H	6
16	H	9
17	H	10
18	H	7
19	H	11
20	H	8

HMDO: gauche-gauche-trans Konformation

Atom- nummer	chem. Symbol	Bindungs- länge [10 ⁻¹⁰ m]	Bindungs- winkel [Grad]	Torsions- winkel [Grad]
(I)		(NA:I)	(NB:NA:I)	(NC:NB:NA:I)
HMDO: gauche-gauche-trans Konformation				
1	XX	1.00000	90.00000	180.00000
2	XX	1.00000	90.00000	180.00000
3	P	1.437	90.0	180.0
4	O	1.000	90.0	180.0
5	XX	1.589	119.4	-176.7
6	O	1.597	116.5	-57.6
7	O	1.583	113.4	65.1
8	O	1.438	116.6	39.2
9	C	1.437	119.2	179.0
10	C	1.437	119.2	179.0
11	C	1.094	110.1	65.3
12	H	1.094	110.1	-55.0
13	H	1.094	107.5	-174.9
14	H	1.094	107.5	72.6
15	H	1.094	110.1	-47.6
16	H	1.094	110.1	-166.7
17	H	1.094	110.3	54.1
18	H	1.094	110.3	-66.0
19	H	1.094	110.0	-185.9
20	H	1.094	107.8	107.8

Tab. A3-4: Geometrie von Triethylphosphat (Fortsetzung)

SFO-10*, gauche-gauche-trans Konformation				
1	XX	1.0	90.0	1
2	3	1.0	90.0	2
3	P	1.437	90.0	3
4	O	1.800	90.0	4
5	XX	1.588	119.2	5
6	O	1.387	116.4	6
7	O	1.583	113.3	7
8	O	1.442	116.8	8
9	C	1.442	116.6	9
10	C	1.442	119.3	10
11	C	1.540	108.5	11
12	C	1.096	109.3	12
13	H	1.095	110.2	13
14	C	1.540	108.7	14
15	C	1.096	109.3	15
16	H	1.095	110.2	16
17	C	1.540	108.5	17
18	H	1.094	109.6	18
19	H	1.096	110.7	19
20	H	1.095	110.2	20
21	H	1.095	110.6	21
22	H	1.095	109.4	22
23	H	1.095	110.2	23
24	H	1.095	110.6	24
25	H	1.095	109.4	25
26	H	1.095	110.7	26
27	H	1.095	110.2	27
28	H	1.095	111.2	28
29	H	1.095	109.8	29
30	H	1.095	109.8	30
31	H	1.095	109.8	31
32	H	1.095	109.8	32
33	H	1.095	109.8	33
34	H	1.095	109.8	34
35	H	1.095	109.8	35
36	H	1.095	109.8	36
37	H	1.095	109.8	37
38	H	1.095	109.8	38
39	H	1.095	109.8	39
40	H	1.095	109.8	40
41	H	1.095	109.8	41
42	H	1.095	109.8	42
43	H	1.095	109.8	43
44	H	1.095	109.8	44
45	H	1.095	109.8	45
46	H	1.095	109.8	46
47	H	1.095	109.8	47
48	H	1.095	109.8	48
49	H	1.095	109.8	49
50	H	1.095	109.8	50
51	H	1.095	109.8	51
52	H	1.095	109.8	52
53	H	1.095	109.8	53
54	H	1.095	109.8	54
55	H	1.095	109.8	55
56	H	1.095	109.8	56
57	H	1.095	109.8	57
58	H	1.095	109.8	58
59	H	1.095	109.8	59
60	H	1.095	109.8	60
61	H	1.095	109.8	61
62	H	1.095	109.8	62
63	H	1.095	109.8	63
64	H	1.095	109.8	64
65	H	1.095	109.8	65
66	H	1.095	109.8	66
67	H	1.095	109.8	67
68	H	1.095	109.8	68
69	H	1.095	109.8	69
70	H	1.095	109.8	70
71	H	1.095	109.8	71
72	H	1.095	109.8	72
73	H	1.095	109.8	73
74	H	1.095	109.8	74
75	H	1.095	109.8	75
76	H	1.095	109.8	76
77	H	1.095	109.8	77
78	H	1.095	109.8	78
79	H	1.095	109.8	79
80	H	1.095	109.8	80
81	H	1.095	109.8	81
82	H	1.095	109.8	82
83	H	1.095	109.8	83
84	H	1.095	109.8	84
85	H	1.095	109.8	85
86	H	1.095	109.8	86
87	H	1.095	109.8	87
88	H	1.095	109.8	88
89	H	1.095	109.8	89
90	H	1.095	109.8	90
91	H	1.095	109.8	91
92	H	1.095	109.8	92
93	H	1.095	109.8	93
94	H	1.095	109.8	94
95	H	1.095	109.8	95
96	H	1.095	109.8	96
97	H	1.095	109.8	97
98	H	1.095	109.8	98
99	H	1.095	109.8	99
100	H	1.095	109.8	100

Tab. A3-4: Geometrie von Triethylphosphat (Fortsetzung)

[illegible]

Lebenslauf

Name : Detlef Labrenz

Wohnort : Tietjenstr. 64, 2800 Bremen 33

Geburtsdatum : 27.7.1956

Geburtsort : Völkersen

Familienstand : ledig

Staatsangehörigkeit : deutsch

1963 bis 1976 : Besuch der Grundschule Völkersen, der Realschule Verden und des Gymnasiums an der Kleinen Helle in Bremen, abgeschlossen mit der allgemeinen Hochschulreife.

1976 bis 1977 : Ableistung des Grundwehrdienstes.

1977 bis 1984 : Studium der Chemie an der Universität Bremen. Thema der Diplomarbeit:
"Dielektrische und thermodynamische Eigenschaften von binären Mischungen mit einer planaren Komponente".

August 1984 : Diplomprüfung in Chemie.

1984 bis 1986 : Doktorandenstipendium der Universität Bremen

ab Jan. 1987 : Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Bremen im Studiengang Chemie.

Veröffentlichungen und Vorträge

D. Labrenz, W. Schröer:

"Dielectric Polarization of Phosphoric Acid Esters in
Nonpolar Solvents",

Postervortrag auf der Tagung der European Molecular
Liquid Group, Bielefeld, 1985.

W. Schröer, D. Labrenz:

"Der Einfluß der Molekülform auf dielektrische und
elektrooptische Eigenschaften von Flüssigkeiten und
Mischungen",

Vortrag auf der Bunsentagung, Heidelberg, 1986.

W. Schröer, D. Labrenz:

"The Reaction Field of Ellipsoidal Molecules and the
Distribution of Conformers in Solution",

Vortrag auf dem 8. Int. Symp. on Solute-Solute-Solvent
Interaction, Regensburg, 1987.

